

Thermodynamik und Kinetik der Adsorption von Ameisen- und Essigsäure auf Eisoberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

der Fakultät für Chemie

der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

Diplom-Chemieingenieur

Rabih Nehme

geboren in Beirut

Essen, im Februar 2010

1 Gutachter:	Prof. Dr. Dr. h.c. Reinhard Zellner
2 Gutachter:	Prof. Dr. Christian Mayer
Vorsitzender der Prüfungskommission:	Prof. Dr. Elke Sumfleth
Tag der mündlichen Prüfung:	12.04.10

„Hiermit bestätige ich, die Arbeit nur mit den angegebenen Hilfsmitteln ohne fremde Hilfe angefertigt zu haben.“

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Professor Dr. Dr. h.c. Reinhard. Zellner besonders bedanken, der diese Arbeit vergeben und ermöglicht hat. Ohne seine Leitung und Motivation wäre diese Arbeit niemals entstanden.

Meinen besonderen Dank möchte ich dem Herrn Dr. Peter Behr aussprechen, der mich wissenschaftlich und moralisch unterstützt hat. Ihm bin ich dankbar für die hilfreichen Diskussionen sowie die angeregten Gespräche der vielseitigen Fragestellungen, die wir zusammen führten.

Herrn Prof. Dr. Mayer danke ich für die Begutachtung der Arbeit und die freundliche Übernahme des Koreferats.

Den Herren Dirk Gründer und Jürgen Leistikow sowie den Mitarbeitern der Werkstätten danke ich für die Unterstützung bei der Lösung kleinerer und größerer technischen Probleme.

Herrn Dipl. Ing. Bouckercha bin ich sehr dankbar für die Zusammenarbeit an dem ESEM-Gerät in seinem Labor, ebenso für die freundschaftlichen Gespräche.

Khaled Ataya danke ich für die wunderbare Zeit, die wir in unserem Labor verbracht haben.

Bei Frau und Herrn Dia möchte ich mich herzlich bedanken für die hilfreichen Ratschläge und weisenden Empfehlungen.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau, meinen drei Söhnen und meinen Eltern für die moralische Unterstützung und seelische Motivation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit.....	1
2. Theoretische Einführung.....	7
2.1 Atmosphärische Bedeutung von Essigsäure.....	7
2.1.1 Emission von Essigsäure in die Atmosphäre.....	8
2.1.2 Atmosphärische Reaktionen von Essigsäure.....	8
2.2 Atmosphärische Bedeutung von Ameisensäure	11
2.3 Monomere - dimere Ameisensäure und Essigsäure.....	12
2.4 Atmosphärischen Eisoberflächen	13
2.5 Physikalische Prozesse an Phasengrenzflächen.....	15
3. Apparativer Aufbau	17
3.1 Aufbau der Messapparatur.....	17
3.1.1 Beschreibung des Strömungsreaktors.....	18
3.1.2 Aufbau der Zwischenvakuum- und Messkammer.....	19
3.1.3 Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers.....	21
3.2 Aufbau und Funktionsweise des ESEMs.....	25
4. Durchführung der Messungen und Auswertemethode	27
4.1 Eisherstellung und ESEM-Aufnahmen.....	27
4.2 Vorbereitung und Durchführung der Messung im CWFTR.....	28
4.3 Auswertungsmethode des Messsignals im CWFTR.....	29
4.3.1 Thermodynamische Analyse des Messsignals.....	29
4.3.1.1 Beschreibung der Langmuir-Isotherme	31
4.3.1.2 Beschreibung der BET-Isotherme.....	33
4.3.2 Kinetische Auswertung des Messsignals.....	35
4.3.2.1 Beschreibung des Kinetik-Langmuir-Modells.....	35
4.3.2.2 Beschreibung des Kinetik-Henry-Modells.....	42
5. Darstellung der Ergebnisse	45
5.1 ESEM-Aufnahmen bei Temperaturen zwischen 150 und 223 K.....	45
5.2 Wechselwirkung von Essigsäure und Ameisensäure mit Eisoberflächen.....	50
5.2.1 Monomer- Dimer-Verhältnis von Essigsäure.....	50
5.2.2 Monomer- Dimer-Verhältnis von Ameisensäure.....	52
5.2.3 Thermodynamische Auswertung mit der Langmuir-Isotherme.....	54
5.2.3.1 Monomere Essigsäure.....	54
5.2.3.2 Dimere Essigsäure.....	55
5.2.3.3 Ermittlung der Adsorptionseenthalpie von Essigsäure.....	56

5.2.3.4	Langmuir-Verhalten dimerer bzw. monomerer Ameisensäure.....	57
5.2.4	Thermodynamische Auswertung unter Anwendung der BET-Isotherme...	60
5.2.4.1	Monomere Essigsäure.....	60
5.2.4.2	Dimere Essigsäure.....	62
5.2.4.3	BET-Verhalten monomerer bzw. dimerer Ameisensäure.....	65
5.2.5	Kinetische Auswertung mit dem Langmuir-Modell.....	69
5.2.5.1	Monomere-dimere Essigsäure.....	69
5.2.5.2	Monomere-dimere Ameisensäure.....	72
5.2.6	Löslichkeits- und Diffusionsmessung von Essigsäure und Ameisensäure in Eis.....	76
5.2.6.1	Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von k_{sol} und k_{seg} bei Essigsäure.....	78
5.2.6.2	Ermittlung der Energien der Durchtrittsprozesse.....	80
5.2.6.3	Ermittlung der Diffusions- und Henry-Konstanten.....	82
5.2.6.4	Ermittlung von k_{sol} , k_{seg} bei Ameisensäure.....	90
5.2.6.5	Ermittlung von D , K_{H} und die Aktivierungsenergien.....	93
6.	Diskussion der Ergebnisse und Literaturvergleich.....	99
6.1	Diskussion der ESEM-Ergebnisse.....	99
6.2	Diskussion der Essigsäure-Ergebnisse	102
6.3	Diskussion der Ameisensäure-Ergebnisse.....	112
7.	Zusammenfassung.....	118
8.	Literaturverzeichnis.....	123
9.	Anhang	129

1. Einleitung und Zielsetzung dieser Arbeit

Bereits In den 70er Jahren stellte eine englische Forschungsgruppe vom British Antarctic Survey (BAS) erstmals erhebliche Ozonverluste in der unteren Stratosphäre über der Antarktis fest. [Farman, J. 1977]. Wenige Jahre später, im Jahr 1985, bestätigten Farman und seine Mitarbeiter die Abnahme des Ozongehaltes über der Polarregion und entdeckten das sogenannte Ozonloch, welches sich über ein breites Gebiet des antarktischen Kontinentes ausbreitet. [Farman et al., 1985]. Diese Beobachtungen wurden weiterverfolgt und es konnte von Lindley [Lindley, D. 1988] durch Messungen mit dem TOMS (total ozone mapping spectrometer) über der polaren Stratosphäre gezeigt werden, dass der Ozonabbau in Abhängigkeit von den Jahreszeiten sehr schnell in Form und Lage variiert, welches die Ermittlung der Konzentrationsänderung und Ausdehnung des Ozonloches kompliziert machte. Kurze Zeit nach der Veröffentlichung dieser wichtigen Ergebnisse nahm das Interesse auf dem Gebiet der Atmosphärenchemie zu. Insbesondere das Ozonloch ist zu einem zentralen Thema für die Atmosphärenforscher geworden, die in den letzten Dekaden viele Untersuchungen für die Aufklärung der Ursachen dieses international diskutierten Geschehen durchführten.

1987 berichteten Pyle und Farman über merklich hohe Konzentrationen von Chlormonoxid (ClO) in ca. 20 km Höhe. Sie brachten die Auswirkung der anthropogen emittierten Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) mit der gemessenen Ozonabnahme in Verbindung. [Pyle and Farman, 1987], [Molina et al., 1974].

Die Aufklärung dieser Tatsache ließ sich dadurch verdeutlichen, dass die FCKWs eine genügend lange chemische Lebenszeit (bis etwa 100 Jahre) haben, um in die Stratosphäre zu gelangen. Dort absorbieren diese gasförmigen Halogenverbindungen das Sonnenlicht und werden photolysiert, was zur Freisetzung von Halogen-Radikalen z.B. Chlor-Radikalen ($\text{Cl}\cdot$) führt. Die freigesetzten Chlor-Radikale reagieren mit den Ozon-Molekülen (O_3) innerhalb von katalytischen Zyklen weiter und setzen dabei Chlormonoxid (ClO) und Sauerstoff (O_2) frei. Die zuvor beschriebenen chemischen Reaktionen laufen allerdings in den Polarregionen im Winter über heterogene Prozesse ab. Diese heterogenen Reaktionen an PSCs (polar stratospheric clouds) sind für das sogenannte Ozonloch verantwortlich. [Solomon et al., 1999], [Bianco et al., 2006].

Heterogene Reaktionen zwischen Gasen und festen bzw. flüssigen Medien werden durch physikalische und chemische Vorgänge wie Adsorption, Absorption, Diffusion, Dissoziation oder Löslichkeit aktiviert. Begünstigt laufen diese Prozesse an den in der oberen Troposphäre bzw. untereren Stratosphäre befindlichen Eisoberflächen ab. [Rodriguez, J. 1993], [Ravischankara et al., 1997].

Reine Eiswolken kommen in der oberen Troposphäre in einem Höhenbereich zwischen 14 und 18 km vor und werden als Zirrus-Wolken (cirrus clouds) bezeichnet. Sie bestehen aus Eiskristallen mit einer Größenverteilung von 10 bis $10^3 \mu\text{m}$, deren Temperaturen zwischen 185 und 235 K betragen. Die Oberflächen der Zirrus-Wolken bieten ein sehr aktives Reaktionsmedium für heterogene Prozesse, z.B. die Oxydationsreaktionen von OH_x -Radikalen mit den in die Troposphäre emittierten organischen Spezies. [Mangold, A. 2004].

Eine Schlüsselrolle spielen die polaren stratosphärischen Wolken (PSC - Polar Stratospheric Clouds), die als Katalysator eine entscheidend wichtige Rolle beim stratosphärischen Ozonabbau einnehmen. [Schaff et al., 1998]. Auf ihren Oberflächen findet aus der Reaktion von Salzsäure und Chlornitrat die Freisetzung von Chlor (Cl_2) und Salpetersäure (HNO_3) statt. [Molina et al., 1993], [Höpfner et al., 2006].

Die PSCs treten in der Stratosphäre in einer Höhe zwischen 15 und 30 km und bei Temperaturen zwischen 185 und 190 K auf. Sie werden in zwei Typen unterteilt:

PSCs vom Typ 1

Die PSCs-Partikel des Typs 1, deren Teilchengröße etwa $1 \mu\text{m}$ beträgt, bestehen aus Mischungen von unterkühlten Wasser, Schwefelsäure und Salpetersäuren ($\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$). Sie können, abhängig von den herrschenden Bedingungen, als flüssige oder feste Aerosole auftreten. Dieser Typ von PSCs trägt stark zur Denitrifizierung der Stratosphäre bei. [Höpfner et al., 2006], [Molina et al., 1993], [Rodriguez, J. 1993].

PSCs vom Typ 2:

PSC's vom Typ 2 bestehen aus reinen Wasser-Eiskristallen mit einer Teilchengröße von etwa 10 μm . Sie sind ab einer Höhe von 25 km zu finden, wo Temperaturen zwischen 185 und 195 K herrschen. Abbildung 1.a zeigt polare stratosphärische Wolken über der Antarktis.



Abb. 1.a: PSCs über McMurdo, Antarktis. [Höpfner et al., 2006].

Eiskristalle kommen in der Atmosphäre in unterschiedlichen kristallinen Strukturen vor. Mehrere wissenschaftliche Arbeitsgruppen untersuchten theoretisch und experimentell die verschiedenen Strukturen der Eispartikel und konnten sie anhand von spektroskopischen und mikroskopischen Techniken in zwei Hauptformen einteilen, hexagonal, Ih, und kubisch, Ic. [Whalley, E. 1983], [Murray et al. 2006]. Die stabile hexagonale Form von Eis Ih kommt in der Troposphäre bzw. Stratosphäre bei Temperaturen oberhalb von 180 K vor. [Petrenko and Whitworth, 1998]. Unterhalb von 190 K bildet sich bei der Kondensation die metastabile kubische Eisstruktur und bleibt bis 170 K erhalten. Bei tieferen Temperaturen unterhalb von 170 K besitzen die Eisteilchen keine einheitliche Kristallstruktur und treten in amorpher Strukturen auf. [Schilling et al., 2006], [Schaff and Roberts, 1994].

Die ersten Beobachtungen des kubischen Eises in der Atmosphäre wurde von Whalley 1981 veröffentlicht. [Whalley, E. 1981]. Die von den Eiskristallen detektierten Halos wiesen den Strahlungswinkel des kubischen Eises auf.

Die späteren genauen Betrachtungen der reflektierten Sonnenstrahlen und Mondlichtes, als atmosphärische Halo bezeichnet, wurden im Jahre 2000 von Riikonen und seinen Mitarbeitern berichtet. [Riikonen et al., 2000]. Es wurden mittels Computersimulationen drei unterschiedliche kubische Formen der Eiskristalle in den Zirruswolken in der oberen Troposphäre nachgewiesen. Später bewies Schilling [Schilling et al., 2006] mittels IR-Spektrometermessungen die beiden Kristallstrukturen von Eis Ic und Ih. Anhand der Aufnahmen eines Enviromental Scanning Electron Mikroskopes (ESEM) konnten Keyser und Leu beweisen, wie die Umwandlung von kubischem zu hexagonalen Eis stattfindet. [Keyser and Leu, 1993]. Es wurde beobachtet, dass der Temperaturanstieg eine Eisumstrukturierung bewirkt. [Murphy, D. 2003].

Weiterhin wurden die atmosphärischen Eisoberflächen näher untersucht, um mögliche Erkenntnisse über die Wechselwirkung von emittierten Spurengasen an diesen Eismedien zu gewinnen. [Abbatt et al., 2003], [Isakson and Sitz, 1999]. Die Aufnahme der in die Stratosphäre emittierten Spurengase auf die polar stratosphärischen Wolken sowie die Zirruswolken erfolgt über chemische und physikalische Vorgänge wie die Adsorption, Desorption, Löslichkeit und Diffusion. Die genauen Untersuchungen dieser Prozesse ergeben wichtige Informationen über die Kinetik und Thermodynamik der atmosphärischen heterogenen Reaktionen. [Schaff et al., 1994], [Abbatt et al., 2003].

Bereits in den vergangenen Jahren wurden verschiedene Messmethoden für die Beschreibung des Verhaltens der Spurengase in kondensierten Phasen entwickelt. Die Wissenschaftler der Atmosphärenchemie untersuchten experimentell die Adsorption von organischen und anorganischen Substanzen auf Eisoberflächen mittels Knudsenzelle und Strömungsreaktor. Hierbei wurden die Adsorption, Aufnahmekoeffizienten, Desorption und Thermodynamik von vielen adsorbierten Substanzen wie Methanol, Propanol, Aceton und Acetaldehyd auf und in Eisoberflächen ermittelt. [Ullerstam et al., 2005], [Winkler et al., 2002], [Hudson et al., 2001], [Sadtschenko et al., 2000].

Von großer Bedeutung für die Atmosphärenchemie sind Ameisensäure und Essigsäure, die den Hauptanteil der organischen atmosphärischen Spurengase bilden. Ihre Besonderheit besteht darin, dass durch Emission dieser Säuren in die Atmosphäre an der Oberfläche der stratosphärischen und troposphärischen Wolken heterogene Reaktionen und Transportprozesse katalysiert werden.

Picaud konnte 2002 durch theoretische Arbeiten die Adsorptionseenthalpien von dimerer bzw. monomerer Essigsäure und Ameisensäure auf Eis ermitteln. Genauso wurden die unterschiedlichen Adsorptionmöglichkeiten von dimeren und monomeren Essig- bzw. Ameisensäuren von Allouche 2006 theoretisch untersucht. [Picaud et al., 2002], [Allouche et al., 2006].

Experimentell fand Picaud mittels Strömungsreaktor-Messungen bei Temperaturen zwischen 193 und 223 K und Konzentrationen zwischen 10^{11} und 10^{12} [cm⁻³] eine Adsorptionseenthalpie für Essigsäure-Dimere auf Eis von -33 [kJ·mol⁻¹]. [Picaud et al., 2005]. Diese Angabe widersprach gänzlich den Ergebnissen von Abbatt, der bei Temperaturen zwischen 222 und 245K und Konzentrationen zwischen 10^{10} und 10^{14} [cm⁻³] einen Wert für die Adsorption (monomerer) Essigsäure von 73 [kJ·mol⁻¹] bestimmte. [Abbatt et al., 2003].

Abweichend von beiden Ergebnissen argumentiert Crowley [Crowley et al., 2008], dessen Werte für die Adsorption von Essigsäure und Ameisensäure auf Eis bei jeweils -55 bzw. -54 [kJ·mol⁻¹] liegen, dass die Säuren bei Temperaturen zwischen 197 und 223 K und bei Konzentrationen zwischen 10^{10} und 10^{11} [cm⁻³] in monomerer Form vorliegen.

Diese Diskrepanz in der Literatur für die Ergebnisse der Wechselwirkung von Ameisensäure und Essigsäure mit fester Eisphase war in den letzten zwei Dekaden Thema mehrerer wissenschaftlicher Arbeiten, ist aber bisher noch nicht vollständig aufgeklärt worden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile: Der erste Teil beschäftigt sich mit der Strukturuntersuchung der im Strömungsreaktor hergestellten Eisschichten. Hierbei wird die Eisoberfläche mit dem Enviromental Scanning Electron Mikroskope (ESEM) untersucht, das der Identifizierung der Kristallstruktur dient.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich ausführlich mit der Untersuchung des Aufnahmeprozesses von dimerer bzw. monomerer Essigsäure und Ameisensäure auf Eisoberflächen im Stömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 188 und 228 K.

Dabei werden erstmalig monomere und dimere Säuren getrennt untersucht und dabei die Adsorption, Desorption sowie die möglichen Transportvorgänge in und aus dem Bulk speziell analysiert. Für die beobachteten Prozesse werden die notwendigen thermodynamischen und kinetischen Parameter wie Energie und Geschwindigkeit ermittelt. Die experimentell gefundenen Ergebnisse der physikalischen und chemischen Prozesse von Gas/ Festphase werden dann detailliert in den nächsten Kapiteln dargestellt und ausführlich diskutiert.

2. Theoretische Einführung

2.1 Atmosphärische Bedeutung von Essigsäure

Die anthropogen und biogen in die Atmosphäre emittierten organischen Spurenstoffe werden unter dem Begriff VOC (Volatile Organic Compounds) zusammengefasst. Die organischen Säuren bilden 20 % des gesamten Gehalts der VOC's in der Atmosphäre, darunter sind Essigsäure und Ameisensäure, die fast ausschließlich in der Gasphase vorkommen. [Kramberger, 2003]. Die durchschnittlichen Werte für den Essigsäuregehalt an verschiedenen Orten sind in der Tabelle 2.1.a zusammengefasst.

Ort	Mischungsverhältnis Essigsäure / ppbv	Literatur
Dortmund, Deutschland	0,12 - 3,2	Schilling et al., 1988
California, USA	1,9 - 16	Grosjean et al., 1989
Bayern, Deutschland	3,59 - 7,48	Enders et al., 1992
Sierra Nevada, USA	3,5 - 13,3	Harrington et al., 1993
Calabozo, Venezuela	0,28 - 1,06	Sanhueza et al., 1996
Sao Paulo, Brasilien	1,6 - 10,6	Montero et al., 2001

Tab. 2.1.a: Essigsäuregehalt in der bodennahen Luft an verschiedenen Orten.

Anhand dieser Tabelle kann man erkennen, dass die Werte für den atmosphärischen Gehalt von Essigsäure in einer Spanne zwischen 0,1 und 16 ppbv schwanken. Die höchsten Anteile liegen in den urbanen Regionen über der Sierra-Nevada in den USA. In den atmosphärischen Aerosolen ist ein Essigsäureanteil zwischen 0,1 und bis zu 8,1 Gew. % zu finden. Die Ursache für einen solchen Gehalt ist noch nicht vollständig aufgeklärt, aber es wird vermutet, dass Essigsäure zu den stabilsten organischen Verbindungen der Atmosphäre gehört, die eine höhere Lebensdauer in oberen Schichten aufweist. [Andreae et al., 1988] und [Chebbi et al., 1996].

2.1.1 Emission von Essigsäure in die Atmosphäre

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen Quellen von Essigsäure unterscheidet man zwischen primären Emissionen und sekundären Quellen, die zur Bildung von Essigsäure durch atmosphärische Reaktionen führen.

Zu den primären Emissionen zählen die pflanzlichen Stoffwechselprodukte.

Auf biochemischen Wegen produzieren Bakterien in der Natur durch anaeroben Abbau von Proteinen, Kohlenhydraten und Fetten Essigsäure und andere Spurengase wie Kohlenmonoxid und Wasserstoff. [Hartmann, W. 1990].

Antropogene Emissionen, hauptsächlich die Biomassenverbrennung, bilden eine zusätzliche Hauptquelle der Essigsäure in der Atmosphäre. Die gefundene Emissionsrate aus der Biomassenverbrennung hat nach Whelpdale einen Wert zwischen $3,9 \cdot 10^{10}$ und 10^{11} [kg/Jahr]. [Whelpdale et al., 1997]. Die sekundären Quellen der Essigsäure sind photochemische Reaktionen. Ein Beispiel dieser Reaktionen ist die Ozonolyse der Alkene. Die heterogenen Reaktionen zum Abbau atmosphärischer Spurenstoffe auf der Oberfläche der Eiswolken spielen eine wesentliche Rolle beim Entstehen von organischen Säuren. Ein Beispiel dieser Reaktionen ist der Abbauprozess von Alkoholen mit der Bildung von Karbonsäuren. Ethanol wird durch den Angriff von OH-Radikalen zum Acetylperoxy-Radikal $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ oxidiert, welches durch die Reaktion mit Sauerstoff zur Essigsäure umgewandelt wird. [Zellner, R. 1999].

2.1.2 Atmosphärische Reaktionen von Essigsäure

Eine wichtige Reaktion zur Bildung von Essigsäure ist die Ozonolyse der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Diese bilden durch das Angreifen des Ozon-Moleküls auf die Alkendoppelbindung ein Zwischenprodukt (Ozonid), das in einer Reaktion mit Wassermolekülen zur Essigsäure umgelagert wird. [Calvert et al., 1990], [Hartmann, W. 1990] und [Crawford et al., 1999]. Der Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 2.1.2.a schematisch dargestellt.

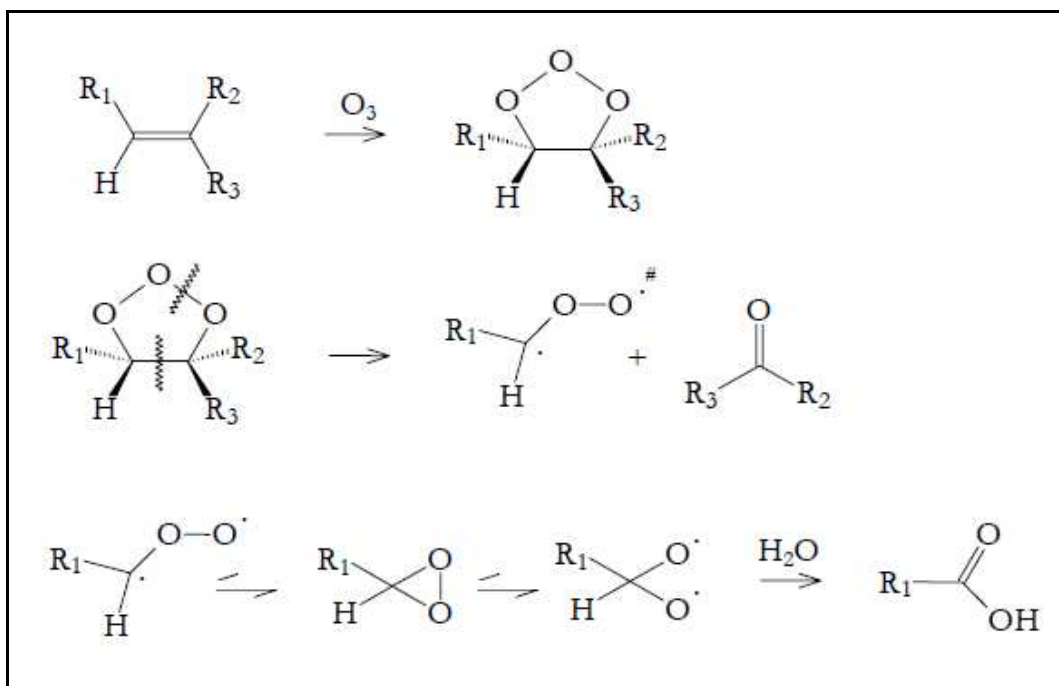
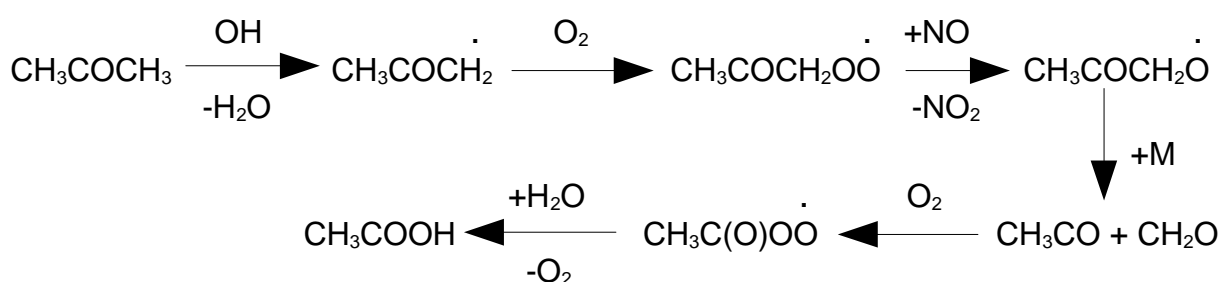


Abb. 2.1.2.a: Reaktionsablauf der Ozonolyse von Alkenen. [Atkinson, R. 1997].

Neben der Ozonolyse ist die Peroxyacyl-Radikal-Reaktion eine weitere Quelle für die Bildung von Essigsäure in der Troposphäre. Durch Oxidationsreaktionen werden die in der Troposphäre ungesättigten Kohlenwasserstoffe abgebaut, wobei u.a. das Aceton entsteht. Während der Oxidation des Acetons wird das Acetylperoxy-Radikal gebildet, das mit dem HO_2 -Radikal reagiert und Essigsäure freisetzt. Der Reaktionsmechanismus ist in Schema 2.1.2.a dargestellt.



Schema 2.1.2.a: Peroxyacyl-Radikal-Reaktion zur Bildung von Essigsäure. [Crawford et al., 1999].

Neben den bereits erwähnten Oxidationsprozessen finden an Oberflächen der troposphärischen Wolken andere Reaktionen statt, z. B. Abbau von Alkoholen, welche zur Bildung von Essigsäure beitragen.

Die durchschnittliche Lebensdauer von Essigsäure schwankt zwischen wenigen Stunden und mehr als einer Woche. In der Troposphäre ist auch eine längere Aufenthaltsdauer als einer Woche möglich. [Keene and Galloway, 1988]. Eine Essigsäure-Senke ist der Angriff von OH-Radikalen, welcher Formaldehyd bildet. [Crawford et al., 1998]. Der Abbauprozess durch Photodissoziation der gasförmigen Essigsäure-Moleküle in den troposphärischen Wolken wurde von Chebbi und Carlier nachgewiesen [Chebbi and Carlier, 1996]. Die unterschiedlichen Wege des Abbaus der Essigsäure sind in Abbildung 2.1.2.b dargestellt.

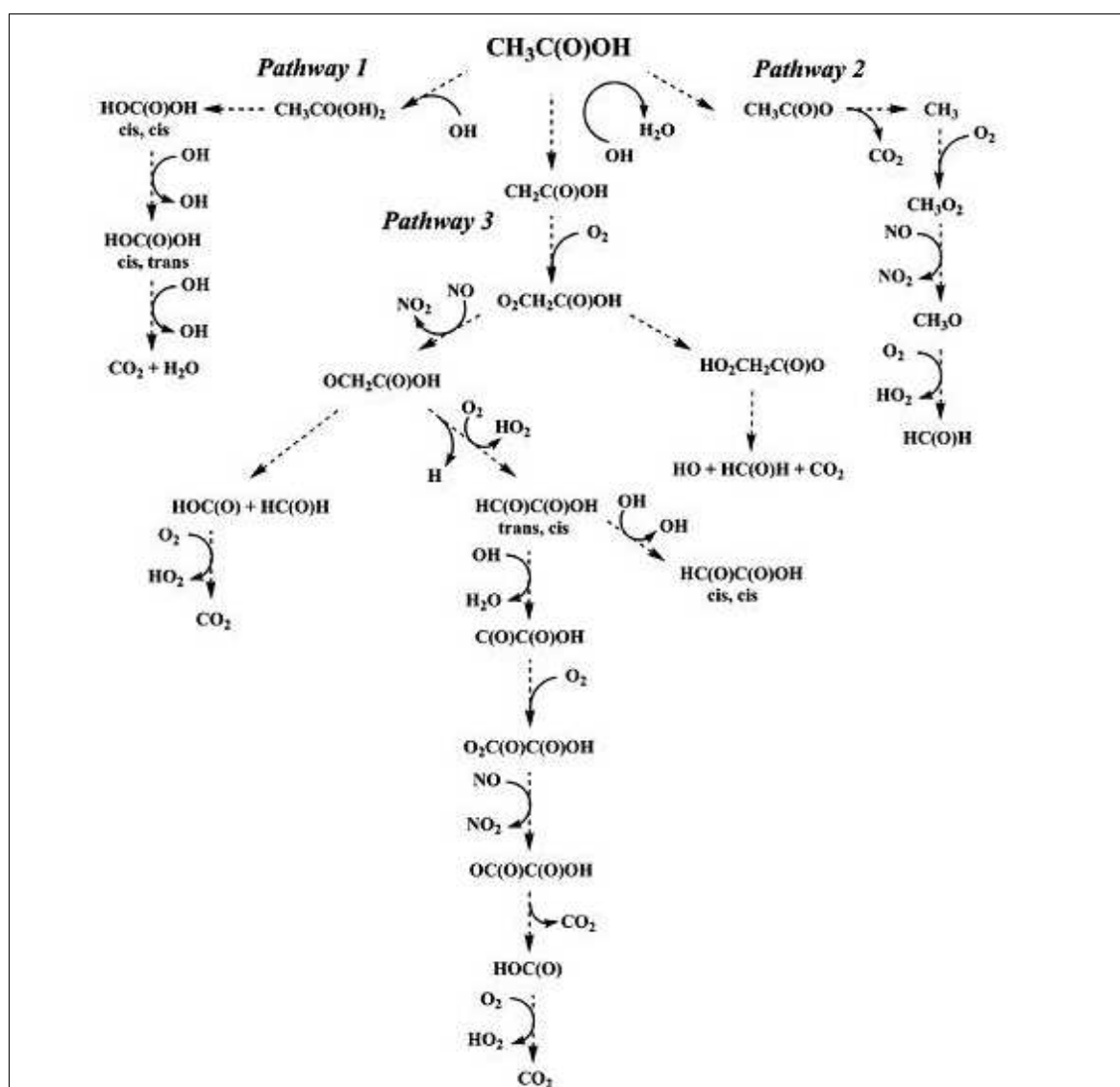


Abb. 2.1.2.b: Oxidative Abbau-Prozesse von Essigsäure. [Francisco et al., 2006].

2.2 Atmosphärische Bedeutung von Ameisensäure

Ameisensäure gehört zu den stabilsten organischen Verbindungen in der Atmosphäre. Durch ihre Präsenz in Eiswolken, als gelöste Teilchen, bildet Ameisensäure einen hohen Anteil der Regenacidität [Löflund et al., 2002]. Als oxidierte Spezies bildet Ameisensäure neben Essigsäure den größten Anteil organischer Säure in der Atmosphäre. Ihr Mischungsverhältnis an verschiedenen Orten ist in Tabelle 2.2.a zusammengefasst.

Ort	Mischungsverhältnis Essigsäure / ppbv	Literatur
Dortmund, Deutschland	0,2 - 9,3	Schilling 1988
Bayern, Deutschland	2,93 - 7,04	Enders et al. 1992
Los Angeles, USA	1,3 - 13	Grosjean 1989
Sierra Nevada, USA	1,1 - 26,3	Harrington et al. 1993
Kongo	0,6 - 1,2	Helas et al. 1992
Calabozo, Venezuela	0,5 - 1,1	Sanhueza et al. 1996
Sao Paulo, Brasilien	0,6 - 9,5	Souza et al. 1999

Tab. 2.2.a: Ameisensäuregehalt in der bodennahen Luftschicht an verschiedenen Orten.

Wie in Tabelle 2.2.a ersichtlich ist, wurde der größte Anteil an Ameisensäure über der Sierra Nevada in den USA detektiert.

Neben den primären Quellen durch biogene und anthropogene Emissionen und den sekundären Quellen durch Biomassenverbrennung entsteht Ameisensäure durch photochemische Reaktionen in der Atmosphäre. Ein Beispiel dieser Reaktionen ist der in Abbildung 2.1.2.a beschriebene Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von Alkenen. Durch den Angriff von Ozon auf die C-C-Doppelbindung der Carbonylverbindung wird das Ozonid als Zwischenprodukt gebildet, welches durch Umlagerung und Reaktion mit Wasser Ameisensäure bildet. [Atkinson, R. 1997], [Kawamura et al., 1985].

Es ist anzumerken, dass die chemischen Abbauprozesse der Ameisensäure von geringer Bedeutung sind. Atmosphärische Ameisensäure wird durch physikalische Depositionsprozesse entfernt und durch den Niederschlag ausgewaschen. [Kramberger, 2003].

2.3 Monomere - dimere Ameisensäure und Essigsäure

Ameisensäure und Essigsäure treten in der Gasphase, neben ihrer einfachen monomeren Form, auch in dimerer Struktur auf. Dabei entstehen durch den Zusammenstoß zweier Monomeren neue Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Carboxylgruppen, was zur Bildung eines dimeren Moleküls führt. Ameisensäure- und Essigsäure-Dimere sind in Abbildung 2.3.a,b dargestellt.

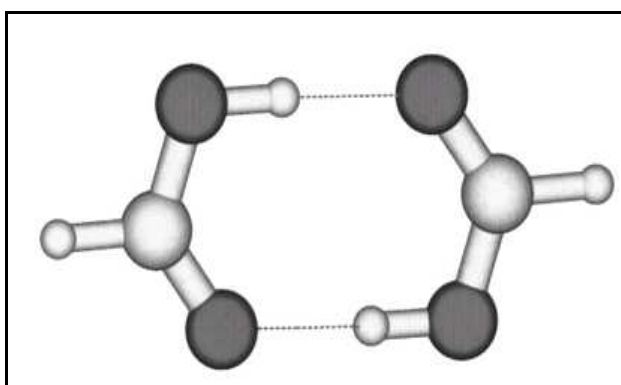


Abb. 2.3.a: Ameisensäure-Dimere.
[Allouche et al., 2005].

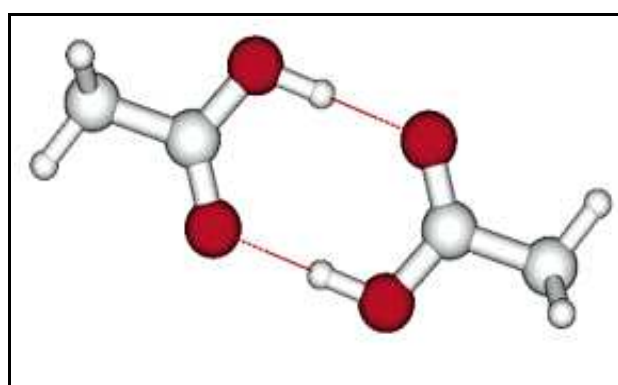


Abb. 2.3.b: Essigsäure-Dimere.
[Bahr et al., 2006].

Die Dimerisationsenthalpien für Ameisensäure und Essigsäure betragen jeweils 74 bzw. 64 [kJ·mol⁻¹]. [Matyilitsky and Riehn, 2003] , [Picaud et al., 2005].

Die hohe Bildungsenthalpie der Dimeren ist auf die starken [O–H...O] Bindungen, die in Abbildungen 2.3.a und b durch Punkte angezeigt sind, zurückzuführen. Die Banden der Hydroxyl-Gruppe von Ameisensäure-Dimeren wurden von Cyriac [Cyriac, J. 2005] mit der Infrarotspektroskopie-Methode nachgewiesen und charakterisiert.

Die Bildung der Dimere hängt von der Temperatur und Gasphasenkonzentration der Säure ab. Bei tiefen Temperaturen bis zu 208 K und hohen Konzentrationen ab 10¹² [cm⁻³] liegen Ameisensäure und Essigsäure mit hohem Dimerenanteil vor. Mit einer Temperaturerhöhung über 208 K und Konzentrationsabnahme unter 10¹² [cm⁻³] treten Ameisensäure und Essigsäure fast vollständig in monomerer Form auf. Die Berechnungen der Monomeren-Dimerenanteile in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration sowie das experimentell bestimmte Adsorptionsverhalten der Dimeren auf fester Eisphase im Vergleich zur Monomeren sind im Kapitel 5.2 zusammengefasst.

2.4 Atmosphärische Eisoberflächen

Es ist bekannt, dass die in der Atmosphäre vorkommenden Wolken aus Eiskristallen mit unterschiedlicher Modifikationen bestehen. Die Strukturen der atmosphärischen Eiskristalle wurden intensiv untersucht und man kann zweifellos definitive Aussagen darüber treffen. [Schilling et al., 2006].

In der unteren Stratosphäre - oberen Troposphäre befinden sich die Zirruswolken, die bei Temperaturen zwischen 198 und 210 K aus Eiskristallen hexagonaler Struktur bestehen. [Murphy et al., 2003]. Die polaren stratosphärischen Wolken, die bei Temperaturen unter 190 K gebildet werden, bestehen sowohl aus Eiskristallen mit kubischer als auch hexagonaler Modifikation. [Murray et al., 2005]. Der Anteil des kubischen Eises in den polaren stratosphärischen Wolken, basierend auf Halo-Messungen, beträgt ca. 25 % des gesamten Wolkenanteils. [Riikonen et al., 2000]. Murphys Theorie beschreibt wie die kubischen Eiskristalle, die bei Temperaturen unterhalb 190 K entstehen, in die stabilere hexagonale Struktur umgelagert werden. [Murphy et al., 2003]. Die Kristallographien beider Eisstrukturen sind in Abbildung 2.4.a und b graphisch dargestellt.

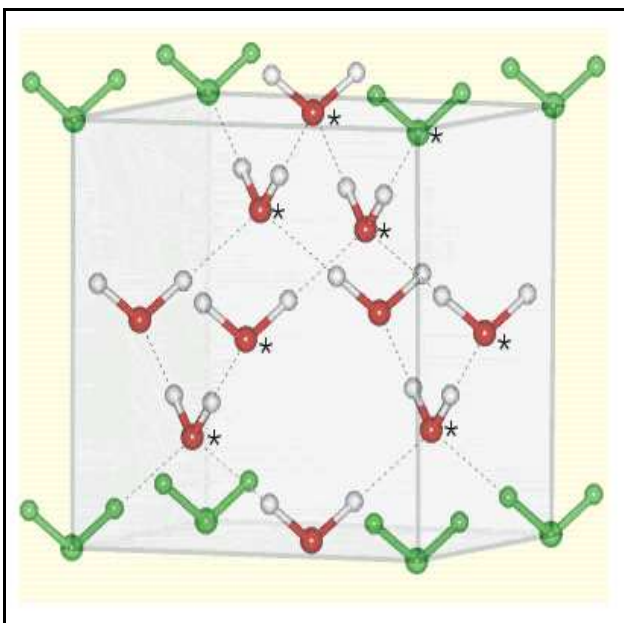


Abb. 2.4.a: Kristallstruktur des kubischen Eises.

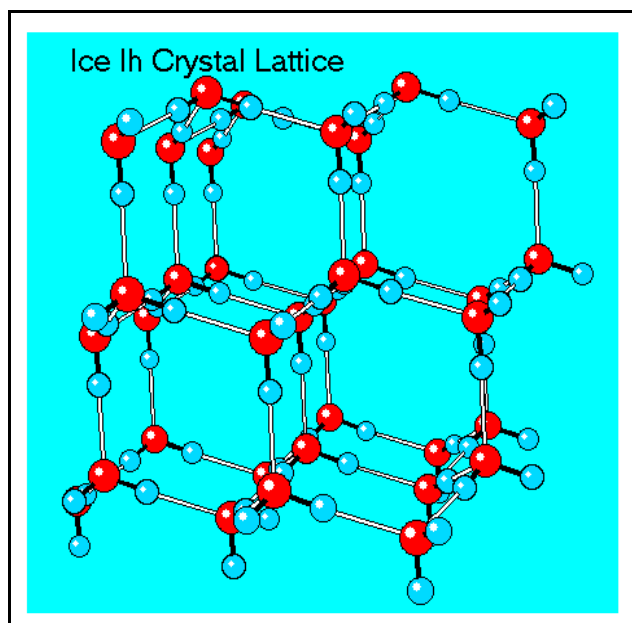


Abb. 2.4.b: Kristallstruktur des hexagonalen Eises.

Abbildungen 2.4.a,b zeigen beide Eisstrukturen mit den Wasserstoffbrückenbindungen. Der Abstand zweier Sauerstoffmoleküle ist bei beiden Strukturen gleich und beträgt 2,8 Å.

Die von Terziyski [Terziyski et al., 2006] durchgeführten experimentellen Untersuchungen der Aceton-Adsorption an Eisoberflächen kubischer und hexagonaler Morphologien ergaben unterschiedliche kinetische und thermodynamische Eigenschaften der Adsorption und Desorption. Die dabei berechneten Enthalpien der Adsorption an kubischer bzw. hexagonaler Struktur unterscheiden sich um $20 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

Für eine genaue Untersuchung der physikalischen und chemischen Reaktion auf den Eisoberflächen, wie die Adsorption von organischen Säuren, muss notwendigerweise die Struktur der vorliegenden Eisschichten identifiziert werden. Diesbezüglich werden die in dieser Arbeit untersuchten Eisoberflächen mittels ESEM (Environmental Scanning Electronic Microscop) beobachtet, um deren Morphologie zu charakterisieren.

Die aufgenommenen ESEM-Bilder bei unterschiedlichen Temperaturen werden im Kapitel 5.1 dargestellt. Die dabei betrachteten Strukturen der Eiskristalle werden in Abhängigkeit der Temperatur ausführlich diskutiert.

2.5 Physikalische Prozesse an Phasengrenzflächen

In der Atmosphäre finden physikalische sowie chemische Vorgänge an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen statt. An der fluiden Phasengrenze sind die physikalischen Prozesse wie Adsorption, Desorption, Diffusion und Löslichkeit von großer Bedeutung. Die Adsorption, als Bindung zwischen den Gas-Molekülen und der kondensierten Phase, kann physikalisch oder chemisch erfolgen. Bei der physikalischen Adsorption sind die Van-der-Walls-Kräfte überwiegend. Chemische Adsorption kommt durch Reaktion zwischen den adsorbierten Molekülen und dem Adsorbens vor. In der Atmosphäre, besonders an den Oberflächen stratosphärischer und troposphärischen Wolken, werden die Spurengase durch Physisorption oder Chemisorption an der fluiden Phase gebunden.

Dringen die adsorbierten Moleküle in die fluiden Phasen durch die Grenzfläche ein, so treten andere physikalische Übergänge auf. Hierbei sind Prozesse wie Diffusion, Solvation, Dissoziation und Hydratation in der Phasengrenzfläche zu betrachten. Die unterschiedlichen Vorgänge an bzw. innerhalb der Phasengrenzfläche sind in Abbildung 2.5.a schematisch dargestellt.

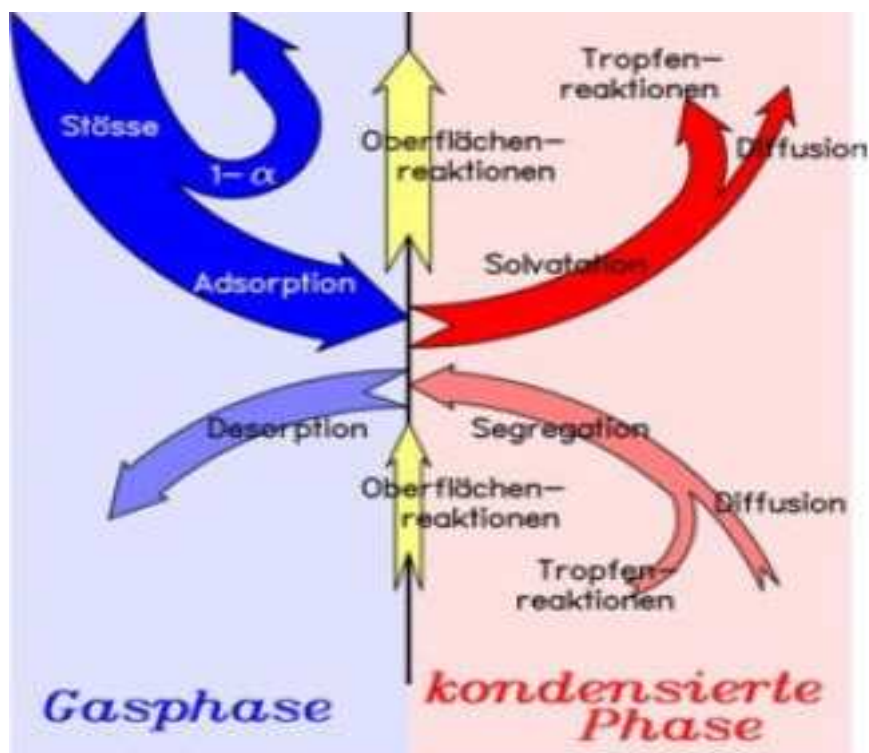


Abb. 2.5.a: Darstellung der physikalisch-chemischen Vorgänge an Grenzfläche.
[Röth et al., 2004]

Abbildung 2.5.a stellt ein Schema für die auf einer kondensierten Phasengrenzfläche möglicherweise auftretenden physikalischen und chemischen Prozesse dar. Die in der Nähe einer Grenzfläche befindlichen Gasmoleküle können adsorbiert werden, was eine Oberflächenwechselwirkung verursacht und folgende Prozesse ermöglicht:

1. Die Moleküle stoßen auf die Oberfläche der kondensierten Phase und werden adsorbiert.
2. Die adsorbierten Teilchen desorbieren ohne weitere Transportvorgänge.
3. Die adsorbierten Gasmoleküle treten mit der Grenzphase in Wechselwirkung und werden solvatisiert.
4. Die solvatisierten Moleküle desorbieren wieder von der Oberfläche.
5. Nach der Solvatation dringen die Teilchen durch Diffusion tiefer in die kondensierte Phase ein.
6. Durch Segregation kehren die Teilchen an die Phasengrenze zurück und desorbieren wieder.

Die aufgelisteten Prozesse erklären die möglichen physikalischen und chemischen Reaktionen und Transportvorgänge, die bei einer Interaktion von Gasteilchen auf und in einer kondensierten Phase erfolgen können.

In der vorliegenden Arbeit wird das Verhalten von Ameisensäure und Essigsäure auf einer festen Phase (Eisoberfläche) untersucht. Dabei werden diese Gasmoleküle in den Strömungsreaktor eingeleitet und mit der Eisphase in Kontakt gebracht. Die Art der Wechselwirkungen zwischen den untersuchten Teilchen an der Phasengrenze und in die kondensierte Phase wird durch die zuvor beschriebenen Reaktionen und Transportprozesse charakterisiert. Diesbezüglich werden kinetische und thermodynamische Messungen für die Aufklärung dieser Vorgänge durchgeführt. Hierbei wird die Wechselwirkung von dimeren und monomeren Gasteilchen in einem umfangreichen Konzentrations- und Temperaturbereich mit der festen Eisphase untersucht. Die möglichen Bindungsarten mit den Wassermolekülen der Eiskristalle werden dabei betrachtet und die daraus resultierenden kinetischen und thermodynamischen Parameter ermittelt. Die dabei gefundenen Ergebnisse der Adsorption, Desorption, Diffusion und Löslichkeit werden miteinander verglichen und im Detail diskutiert.

3. Apparativer Aufbau

3.1 Aufbau der Messapparatur

Die Wechselwirkung von Ameisensäure und Essigsäure auf Eisoberflächen wurde in einem beschichteten Strömungsreaktor (Coated Wall Flow Tube Reaktor, CWFTR) mit massenspektrometrischer Detektion der Gas-Moleküle untersucht. Die zur Verfügung stehende Apparatur dient zur Untersuchung der Adsorptions- und Desorptionsvorgängen sowie möglicher Transportvorgänge organischer Substanzen auf Eisschichten. Die gesamte Messapparatur ist in Abbildung 3.1.a schematisch dargestellt.

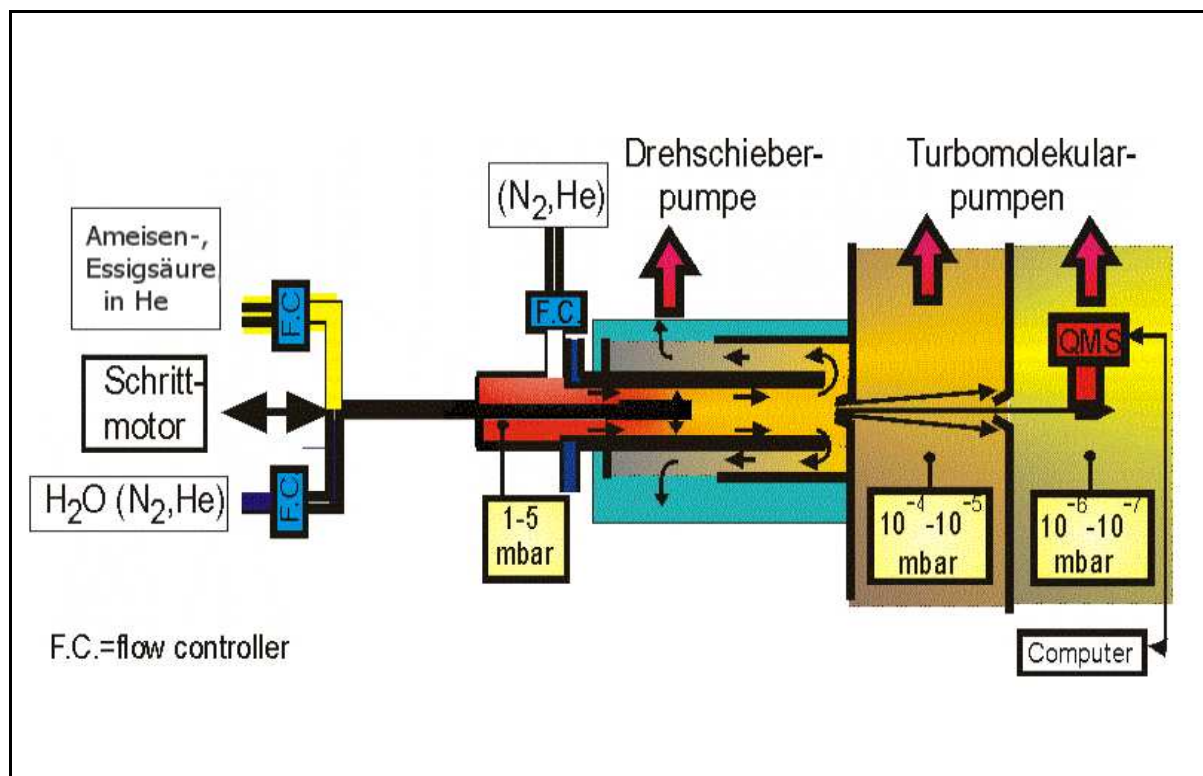


Abbildung 3.1.a: Darstellung der Messapparatur (CWFTR).

Die Messapparatur wird, hinsichtlich des Druckes, in 3 Hauptbereiche unterteilt: Der erste Teil umfasst den Strömungsreaktor, in dem ein Druck von 3 bis 4 mbar eingestellt wird. Im zweiten Bereich befindet sich die Zwischenvakuumkammer mit einem Druck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar und im dritten Teil der Apparatur ist die Messkammer zu finden, deren Druck zwischen 10^{-7} und 10^{-8} mbar liegt.

3.1.1 Beschreibung des Strömungsreaktors

Der bei den durchgeführten Messungen verwendete Strömungsreaktor ist in Abbildung 3.1.1.a schematisch dargestellt.

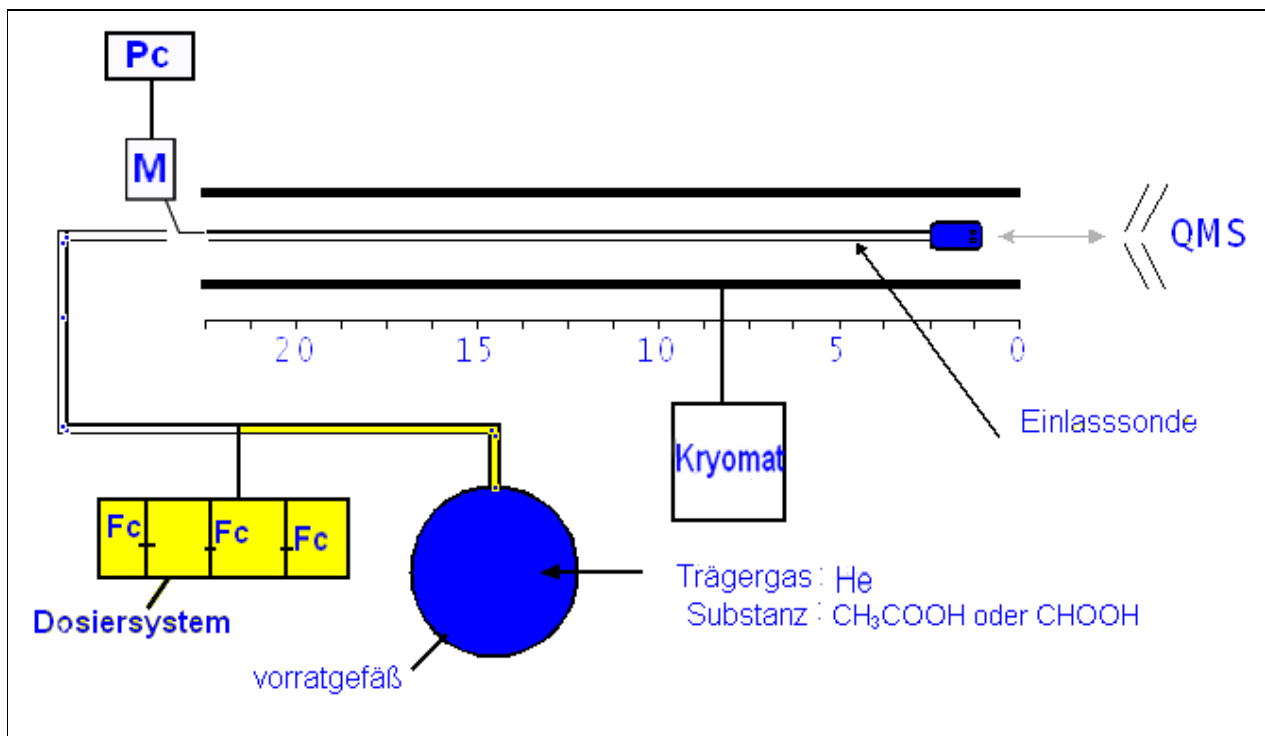


Abbildung 3.1.1.a: Strömungsreaktor der CWFTR-Apparatur.

Der Strömungsreaktor besteht aus einem innen mit Teflon beschichteten Edelstahlrohr mit einer Länge von 640 mm und einem Innendurchmesser von 24 mm. Der Reaktor, wie in Abbildung 3.1.1.a dargestellt, wird an einem Vorratsgefäß durch ein Dosiersystem angeschlossen. In diesem Gefäß wird das Helium-Substanz-Gemisch angesetzt. Für die Abkühlung des Reaktors steht ein Kryomat der Firma Lauda (*Lauda, RUK 90 S*) zur Verfügung, welcher eine Einstellung der Temperatur zwischen 180 und 300 K ermöglicht. Die in dem Reaktorrohr befindliche Glassonde wird mit einem Schrittmotor (M), der an einen Computer (Pc) angeschlossen ist, verschoben. Durch die in eine Strecke von etwa 20 cm bewegliche Sonde (Länge: 120 cm, Außendurchmesser: 6 mm) wird die zu untersuchende Substanz eingeleitet und auf die hergestellte Eisoberfläche exponiert. Am Ende des Reaktor befindet sich ein konischer Skimmer, durch den der Molekularstrahl in die Zwischenvakuumkammer gelangt.

3.1.2 Aufbau der Zwischenvakuum- und Messkammer

Mit der Abbildung 3.1.2.a ist eine schematische Zeichnung der Zwischenvakuum- und Messkammer dargestellt.

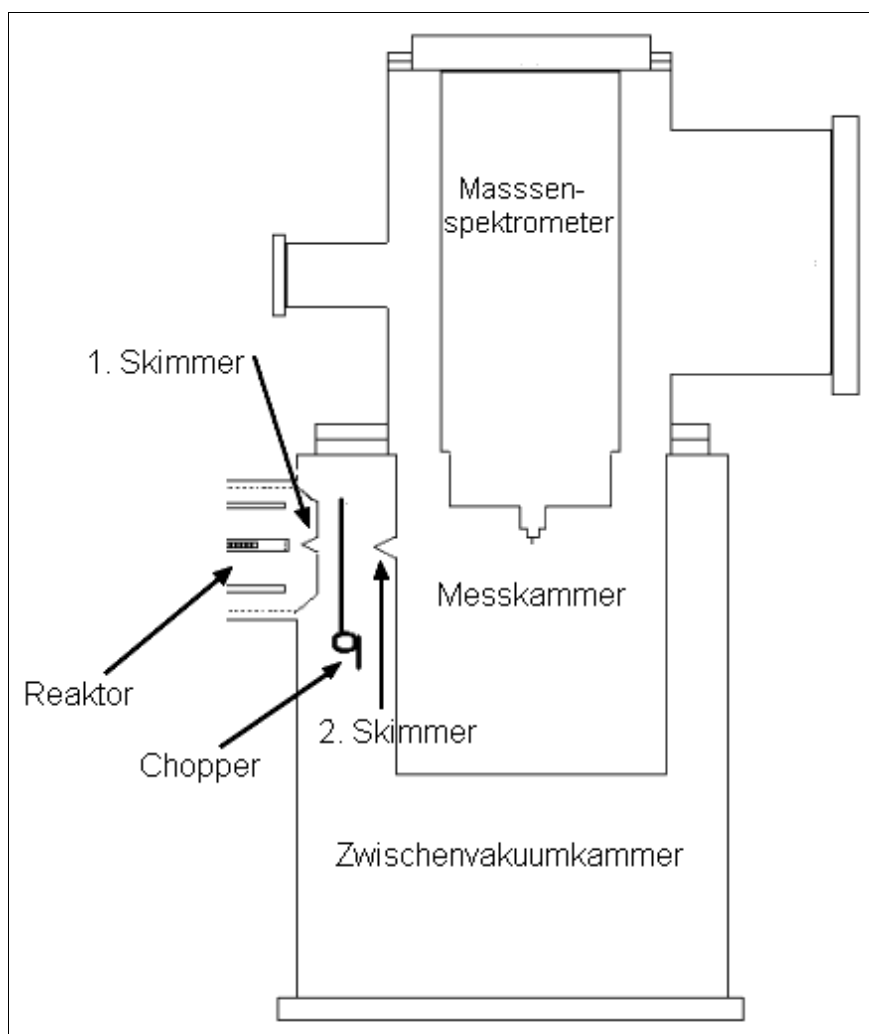


Abb. 3.1.2.a: Darstellung des Zwischenvakuum- und Messkammer des CWFTRs.

In der Zwischenvakuumkammer wird das Zwischenvakuum durch eine Turbomolekular-Pumpe vom Typ *TMH 1601 P*, 1380 L s^{-1} der Firma *Pfeiffer-Vakuum* erzeugt. Für das Erreichen des Hochvakuums in der Messkammer sorgt eine Turbopumpe vom Typ *TPH 330* derselben Firma. Als Vorpumpen dienen zwei Drehschieberpumpen des Typs *DUO 065D*. Die Zwischenvakuumkammer besteht aus einem zylindrischen Gefäß mit einem Innendurchmesser von 250 mm, in dem ein Zwischenvakuum von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar herrscht.

In der Zwischenvakuumkammer befindet sich senkrecht zur Stahlachse die Spektrometerkammer, in der das Massenspektrometer QMG 422 der Firma Pfeiffer-Vakuum hineinragt.

Am Ende des Strömungsreaktors befindet sich der 1. Skimmer. Auf der gleichen Höhe wird in der Zwischenvakuumkammer der 2. Skimmer eingebaut.

Der Chopper, der vor dem 2. Skimmer in der Zwischenvakuumkammer eingesetzt wird, schwingt mit seiner Resonanzfrequenz und unterbricht den Molekularstrahl periodisch, so dass das Hintergrundrauschsignal des Gases in der Spektrometerkammer reduziert wird.

Durch die Druckdifferenz zwischen dem Reaktor und der Zwischenvakuumkammer bildet sich ein Molekularstrahl, der den Skimmer passiert, über den Chopper in das Zwischenvakuumkammer durchgeht und in das Ionisationsfeld des Massenspektrometers gelangt. Dort wird der Molekularstrahl ionisiert und in das Analysenfeld des Spektrometers beschleunigt. Nach erfolgter Massentrennung werden die ionisierten Teilchen von einem Detektor aufgenommen und an einen Computer zur weiteren Verarbeitung geleitet.

Die genaue Funktionsweise des Massenspektrometers wird im folgenden Kapitel ausführlich erläutert.

3.1.3 Aufbau und Funktionsweise des Massenspektrometers

Die untersuchte Substanz wird durch das in der Spektrometerkammer angeschlossene Quadropolmassenspektrometer detektiert.

In Abbildung 3.1.3.a sind die Hauptbestandteile des Massenspektrometers schematisch dargestellt.

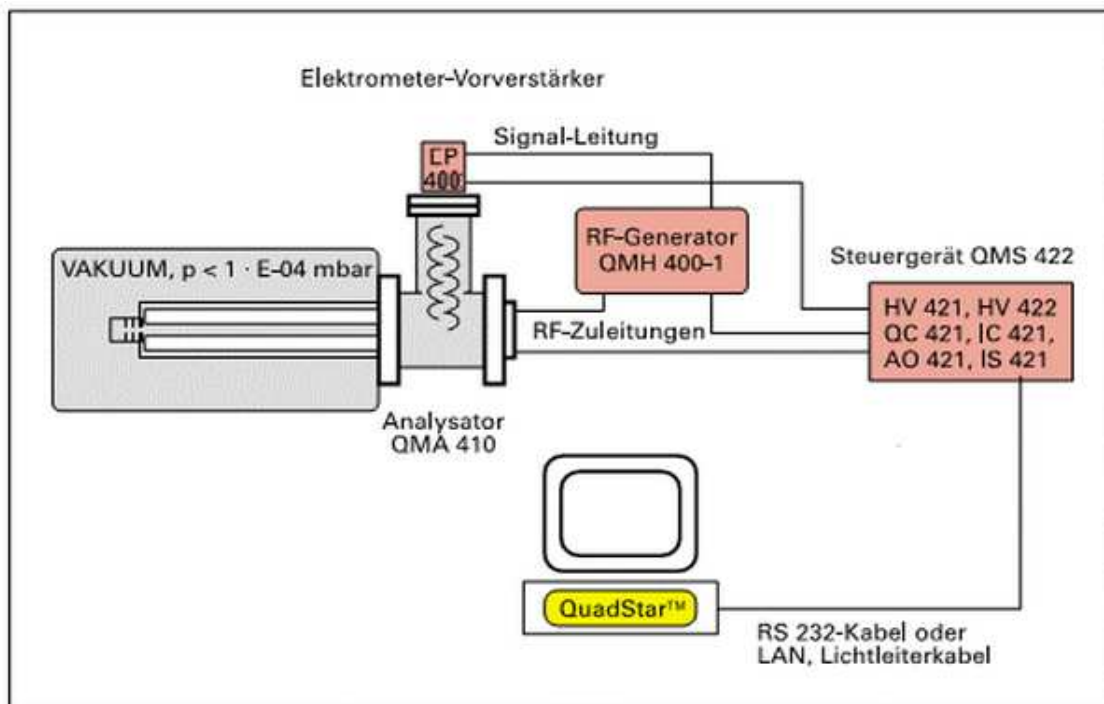


Abb. 3.1.3.a: Funktionsbaugruppe des QMG 422 Massenspektrometers.

Das in dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer QMG 422 der Firma Pfeiffer besteht aus den folgenden Bauteilen (Abb 3.1.3.a):

1. Die Analysatoreinheit (QMA 410) beinhaltet eine Ionenquelle, Stabsystem und Detektor.
2. Der RF-Generator (QMH).
3. Der Impuls-Vorverstärker (CP400).
4. Das Steuergerät QMS 422.

Die Analysatoreinheit befindet sich im Hochvakuum bei einem Druckbereich zwischen 10^{-7} und 10^{-8} mbar. Sie wird durch eine CF-Flanschverbindung in die Messkammer eingebaut, in der die Ionenquelle und das Stabsystem hineinragen.

Abbildung 3.1.3.b zeigt eine bildliche Darstellung der Analysatoreinheit.

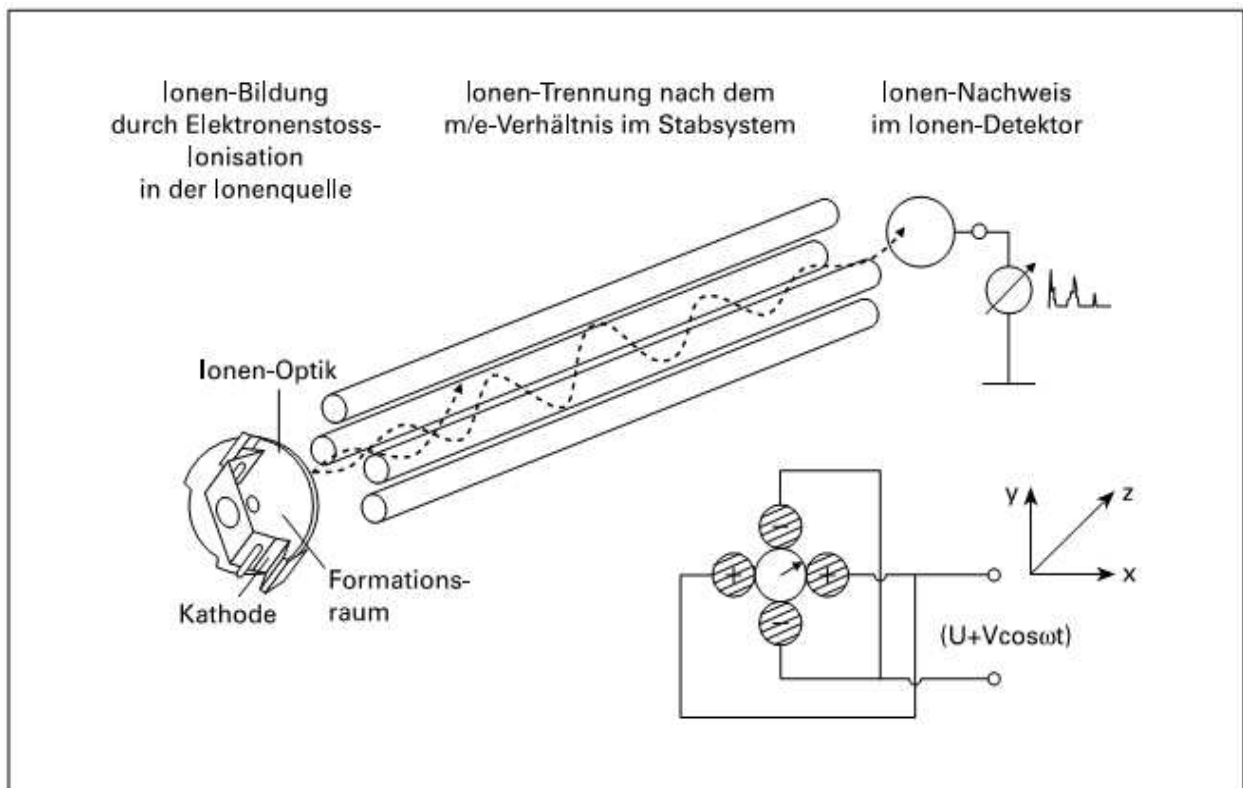
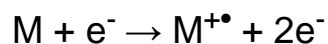


Abb. 3.1.3.b: Funktionsprinzip des Quadropolmassenspektrometers

Die gasförmige Probe gelangt durch den erzeugten Molekularstrahl in die Messkammer. Dort treffen die Moleküle oder Atome auf der Ionenquelle. Dort werden durch Elektronenstoßionisation (EI) Elektronen entzogen und somit positiv geladene Teilchen erzeugt. Die Ionisierung der Moleküle verläuft nach der folgenden Reaktion:



Die nicht geladenen Teilchen werden durch die Hochvakuum-Pumpen entfernt.

Durch die angelegte Potentialdifferenz von etwa 15 eV zwischen der Glühkathode und Anode werden die positiv geladenen Ionen beschleunigt und gelangen dann in das Stabsystem (Quadropol). Das Stabsystem besteht aus vier Metallstäben (0,6x15cm), die als Elektrode dienen. Der in das Quadropolfeld gelangte Ionenstrahl wird symmetrisch zur Z-Achse angeordneten Pole umgelenkt. Das Stabsystem trennt die entstanden Ionen nach ihrem Masse-Ladung-Verhältnis (m/e) ab. Dabei werden die Ionen in einem hochfrequenten elektrischen Quadropolfeld zwischen vier Stabelektroden mit dem Feldradius r_0 getrennt.

Die Spannung zwischen den Elektroden setzt sich aus einer hochfrequenten Wechselspannung und einer überlagerten Gleichspannung zusammen. Nachdem die Ionen in dem bestimmten Verhältnis von (m/e) das Trennfeld passiert haben, werden sie mit dem Ionen-Detektor registriert. Als Detektor wird ein SEM (Sekundär-Elektronen-Vervielfacher) ausgewählt. Dieser Typ von Detektion liefert eine hohe Empfindlichkeit bei der Gasanalyse. Der SEM wird senkrecht zur Mittelachse des Stabsystems angeordnet. Durch die an der SEM negativ angelegten Hochspannung werden die positiven Ionen umgelegt, damit ein höchstmögliches Signal/Rauchverhältnis erzielt werden kann. Die umgelegten Ionen erzeugen Impulse von kurzer Dauer, die durch das Anbauen eines Ionenzähler-Vorverstärkers (CP400) nachgewiesen und gezählt werden. Die weitere Analyse des Messsignals erfolgt durch die automatische Übertragung der gezählten Impulse an den am Massenspektrometer angeschlossenen Computer. Die Mess- und Auswertmethode werden im Kapitel 4 ausführlich behandelt.

Bei der Messung wird das Massenspektrometer auf die zu detektierende Masse eingestellt. Im Falle von Essigsäure liegt der Mutterpeak bei 60, jedoch wird bei den durchgeführten Messungen für Essigsäure die Masse 43 ausgewählt, da bei diesem Signal das höchste Signal und das beste Signal/Rausch-Verhältnis beobachtet wurde. In Abbildung 3.1.3.c ist das Massenspektrum von Essigsäure dargestellt, in dem die relative Intensität gegen das Masse/Ladungsverhältnis aufgetragen ist.

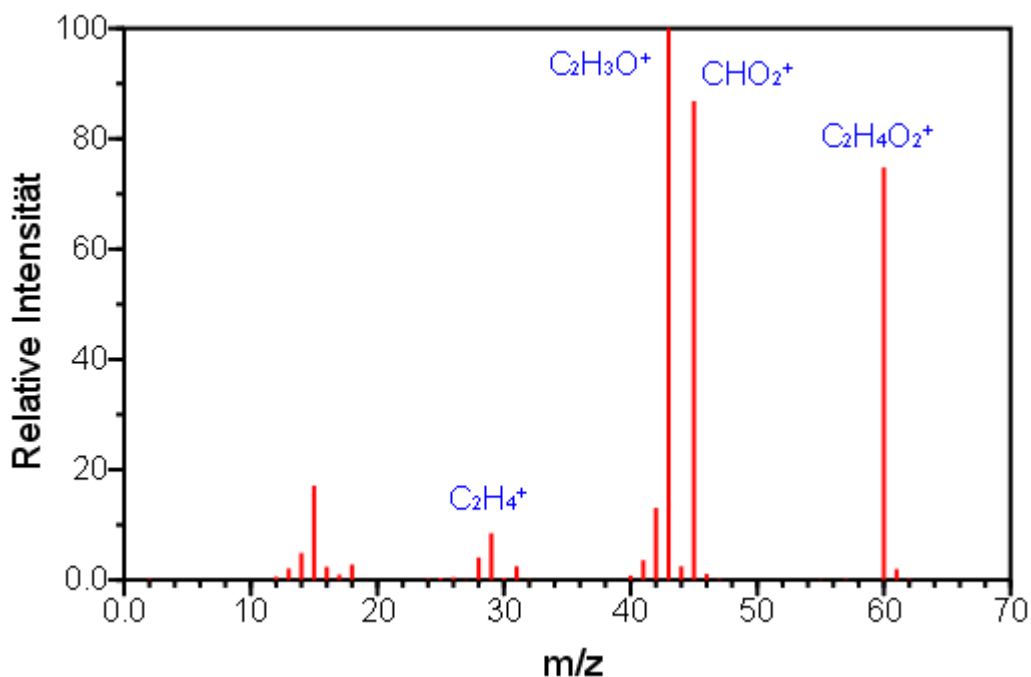


Abb. 3.1.3.c: Massenspektrum von Essigsäure.

Die Ameisensäure-Messsignale wurden massenspektrometrisch auf der Masse 45 detektiert. Zwar liegt der Mutterpeak der Ameisensäure bei 46, aber das beste Signalrauschverhältnis ist bei der Masse 45 zu beobachten. Das Massenspektrum von Ameisensäure wird in Abbildung 3.1.3.d dargestellt.

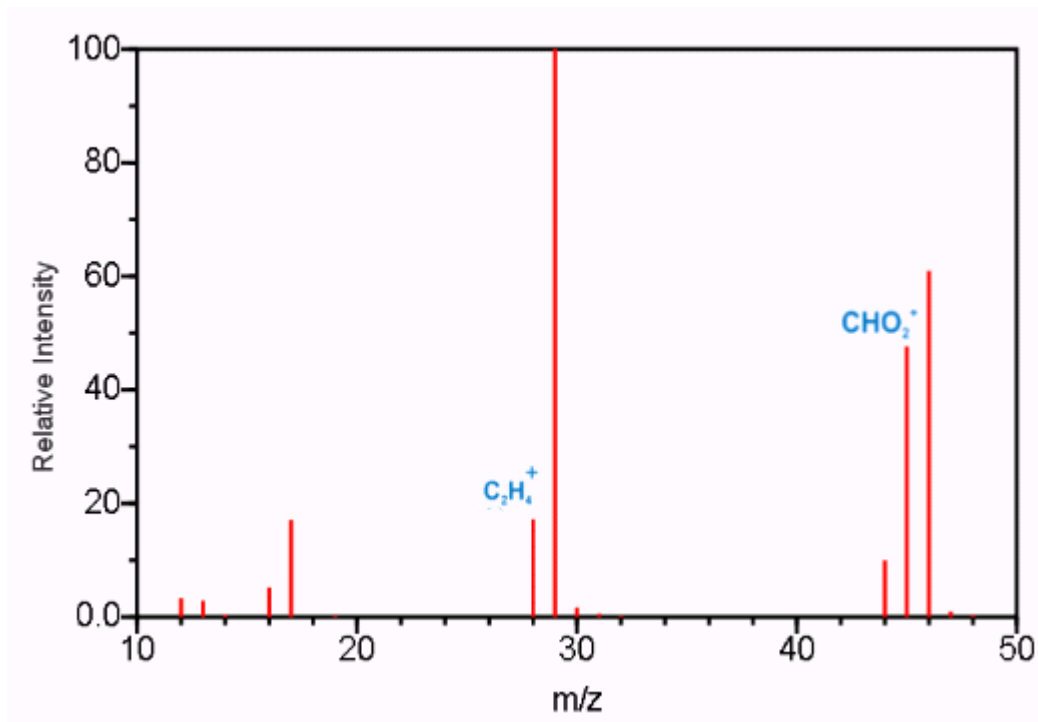


Abb. 3.1.3.d: Massenspektrum von Ameisensäure.

Bei dem Massenspektrum wird die Masse zu Ladung gegen die relative Intensität aufgetragen. Bei dieser Einstellung der Masse wird das Fragment CHO₂⁺ detektiert.

Mit Hilfe der Massenspektrometer-Technik und den im Detektionssystem zusätzlich eingebauten elektronischen Messteile konnte das detektierte Messsignal verstärkt und eine fehlerfreie Anzeige des Messpeaks ohne Hintergrundsignal erreicht werden. Die Einführung der neuen Impulszählung-Methode, durch den am QMS eingebaute Ionenzähler-Vorverstärker CP 400, gewährt eine hohe Empfindlichkeit der Signaldetektion und erleichtert die Auswertung des detektierten Messsignals, welches mit einem speziellen Computerprogramm weiter bearbeitet wird. Die dabei verwendeten Mess- und Auswertmethode werden in Kapitel 4 ausführlich erörtert.

3.2 Aufbau und Funktionsweise des ESEMs

Das ESEM (Environmental Scanning Elektron Mikroskop) oder Rasterelektronenmikroskop dient zur Abbildung von Oberflächen, die für das menschliche Auge unsichtbare strukturelle Eigenschaften aufweisen. Das in dieser Arbeit für die Eisstruktur-Aufnahmen verwendete ESEM ist von der Firma QUANTA unter der Namensbezeichnung FEG 400 mit einer Vergrößerungsmöglichkeit von über 100.000x und digitaler Bildauflösung entwickelt worden. Die durch das ESEM aufgenommenen Strukturbilder sind dreidimensionaler Darstellung und weisen eine Tiefenschärfe auf. In Abbildung 3.1.4.a sind die verschiedenen Baugruppen des ESEMs dargestellt.

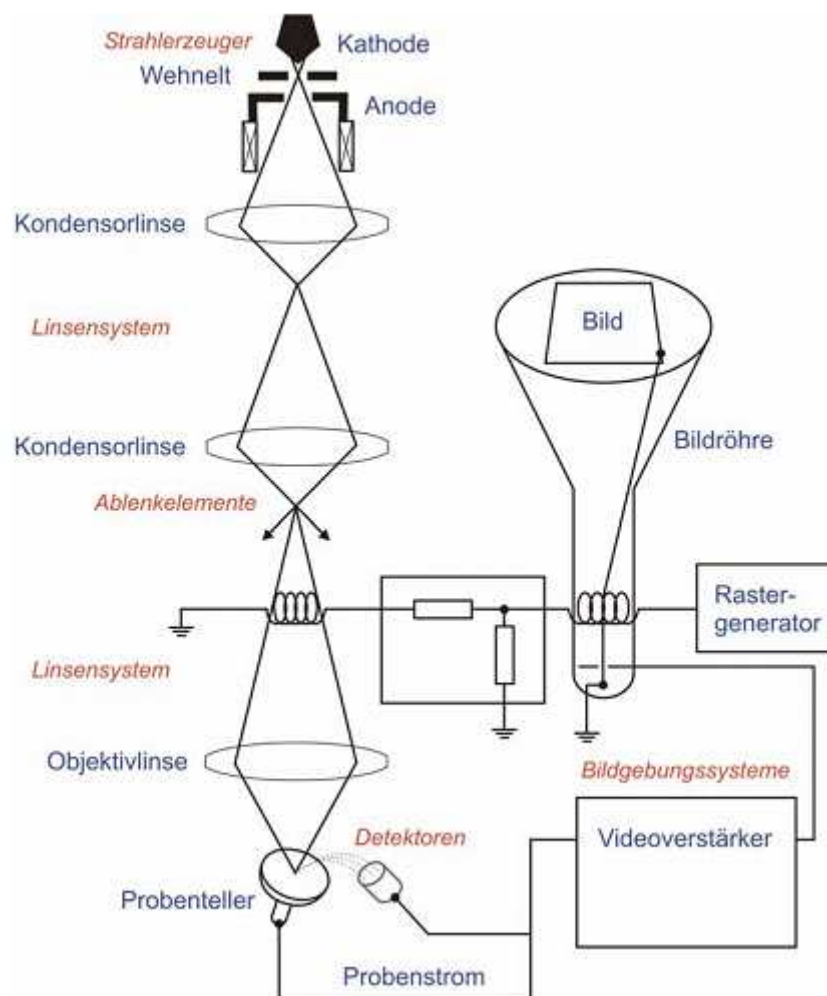


Abb. 3.1.4.a: Aufbauprinzip eines Rasterelektronenmikroskops.

Das Rasterelektronenmikroskop besteht aus vier Hauptkomponenten:

Der Elektronenquelle, der Linseneinheit, der Rastereinheit und dem Detektor.

Die Elektronenquelle besteht aus einer Kathode, aus der die Elektronen in einem gebündelten Strahl austreten und an der Linseneinheit aufkommen. Der ausgetretene Elektronenstrahl passiert die Linseneinheit, die aus mehreren elektronischen Linsen besteht, und erreicht die Probenfläche. Aus der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe resultiert ein Sekundärstrahl, der an dem Hauptdetektor gestreut wird. Der durch den Detektor aufgenommene Strahl durchläuft einen Verstärker und wird in elektrische Spannung umgesetzt. Die Spannung wird mit einem Ablensystem moduliert und das erzeugte Signal wird auf dem Monitor gezeigt. Der Verlauf der beschriebenen Prozesse des erzeugten Elektronenstrahl ist in dem Schema 3.1.4.b dargestellt.

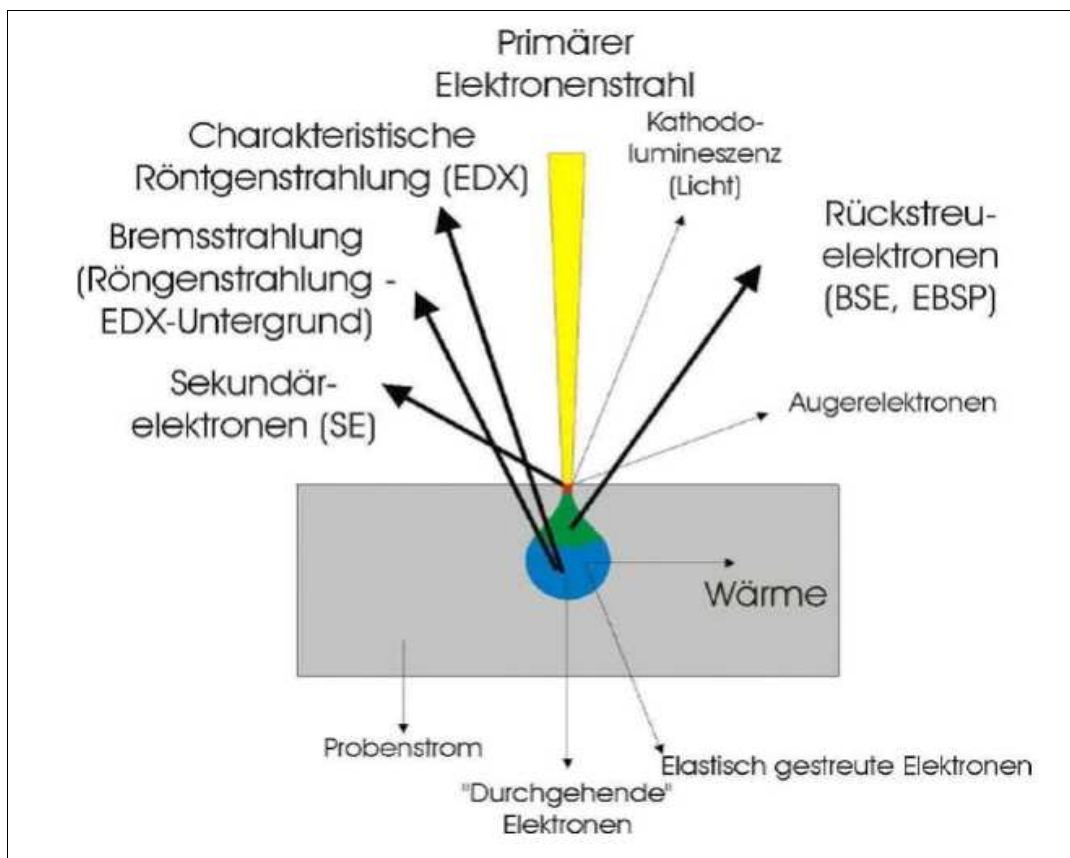


Abb. 3.1.4.b: Beschreibung der Elektronenstrahlstreuung beim ESEM.

Mit dem zuvor beschriebenen Rasterelektronenmikroskop wird die Kristalloberfläche der im Strömungsreaktor hergestellten Eisschicht untersucht und die strukturellen Eigenschaften der Eiskristalle charakterisiert. Die ESEM-Aufnahmen sind im Kapitel 5.1 dargestellt.

4. Durchführung der Messungen und Auswertungsmethode

4.1 Eisherstellung und beim ESEM-Aufnahmen

Die mit dem ESEM zu beobachtenden Eisoberflächen werden auf einem Probenhalter in der Messkammer hergestellt, wobei man mit einem speziellen Kühlmodul die gewünschte Temperatur einstellt. Durch die Einstellung des Wasserdampf-Partialdruckes des Trägergases in der Hauptkammer wird die Feuchtigkeit des auf den Probenhalter eingeleiteten Wasserdampfes vorgegeben. Nachdem man die Temperatur des Probenhalters eingestellt hat, wird der Wasserdampf für eine vorgegebene Zeit in die Messkammer eingeleitet und auf dem Probenhalter in Form von Eiskristallen auskondensiert. Nach dem Beschichten wird das System auf die Hochvakuum-Option umgeschaltet und die Eisoberfläche wird mit dem Elektronenstrahl gerastert. Der Detektor wird aktiviert und die Struktur der Eisoberfläche wird auf einem Monitor betrachtet. Es besteht die Möglichkeit Bilder, bis zu 100.000x zu vergrößern und eine Kristallgröße bis zu 100 nm aufzunehmen. Ein Beispiel dieser Aufnahme ist in Abbildung 4.1.a abgebildet.

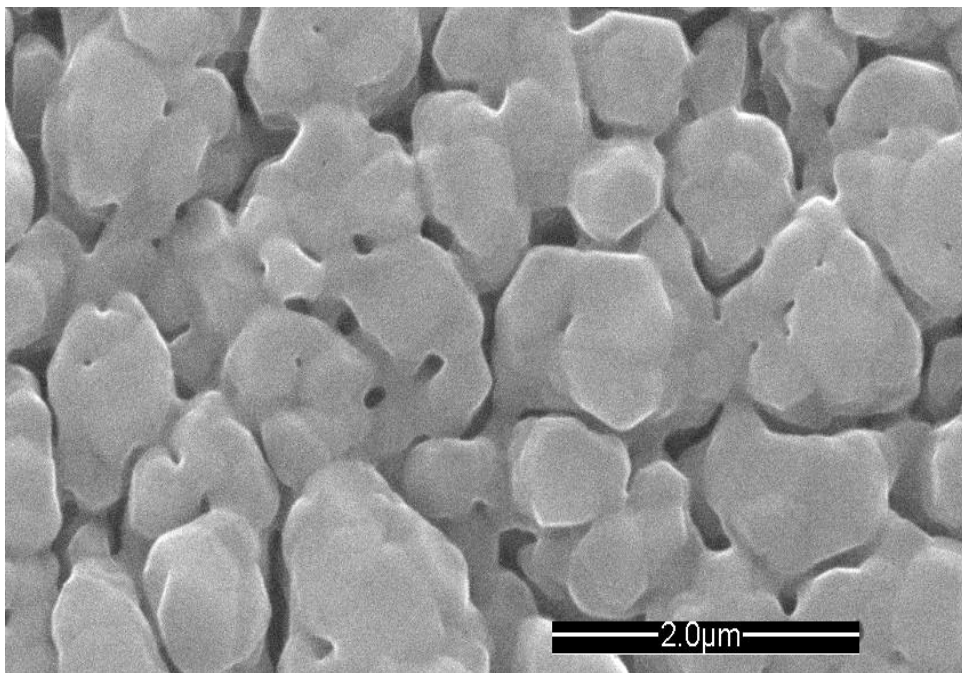


Abb. 4.1.a: Eisoberflächenaufnahme mit ESEM bei 181 K.

4.2 Vorbereitung und Durchführung der Messung im CWFTR

Vor Beginn jeder Messreihe im Strömungsreaktor wird die zu untersuchende Substanzmischung angesetzt. Diese wird in einem 20 L Glaskolben vorbereitet. Durch eine Drehschieberpumpe DUO 65 A der Firma Blazers wird der leere Kolben unter Vakuum gesetzt, wobei ein Druck von 0,03 mbar erzeugt wird.

Die zu untersuchende organische Substanz wird in die Gasflasche bis zu einem berechneten Druck eingeleitet und mit Helium auf 2000 mbar aufgefüllt. Der eingestellte Druck der Substanz wird notiert und später für die Berechnung der Konzentration im Reaktor verwendet. Die vorbereitete Gasmischung muss sich mindestens eine halbe Stunde durchmischen, bevor man mit der Messung anfängt.

Der zweite Schritt der Messvorbereitung ist die Herstellung der Eisoberfläche im Strömungsreaktor. Dazu wird der Reaktor auf der gewünschten Temperatur durch den Kryostaten abgekühlt. Dann wird ein Stickstoffstrom mit gesättigtem Wasserdampf durch die beheizte Sonde in den Reaktor über eine Strecke von 17 cm eingeleitet. Die Flussrate wird über einen Flowcontroller eingestellt und beträgt 150 SCCM.

Die Bechichtungszeit für die Eisherstellung beträgt bei jeder Messreihe etwa 40 Minuten. Die Beschichtung erfolgt bei einem konstanten Druck zwischen 2 und 4 mbar. Anschließend wird das Massenspektrometer auf das zu detektierende Masse-zu-Ladungs-Verhältnis eingestellt. Im Fall von Essigsäure und Ameisensäure wird die Detektion auf Masse 43 bzw. 45 eingestellt, wobei das beste Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wird.

Die Messung wird durchgeführt, indem man die zu untersuchende Substanz durch die Sonde auf die Eisoberfläche auf einer Strecke von 17 cm exponiert. Dabei werden die durch das Herausfahren der Sonde in den Reaktor strömenden Teilchen an der Oberfläche adsorbiert, und man beobachtet eine Signalabnahme. (Siehe Abb. 4.3.1.a,b,c.) Fährt man die Sonde um die gleiche Strecke zurück, so erfolgt eine Signalzunahme durch die von der Eisoberfläche in den Reaktor desorbierten Teilchen.

4.3 Auswertungsmethode des Messsignals im CWFTR

4.3.1 Thermodynamische Analyse des Messsignals

Die Wechselwirkung organischer Säuren mit der kondensierten Phase wird an der Innenwand des Strömungsreaktors untersucht. Das mittels des Massenspektrometers detektierte Messsignal wird an einem Computer weitergeleitet und mit einem Excel-Programm weiter verarbeitet. Das Messsignal wird auf 1 normiert und gegen die Zeit aufgetragen.

Der Signalverlauf wird bezüglich der Anzahl der adsorbierten Moleküle ausgewertet, indem man die Adsorptions- und Desorptionsfläche integriert und daraus die Anzahl der adsorbierten (N_{ads}) und desorbierten Moleküle (N_{des}) berechnet. Ein Beispiel des auszuwertenden Messsignals ist in Abbildung 4.3.1.a dargestellt.

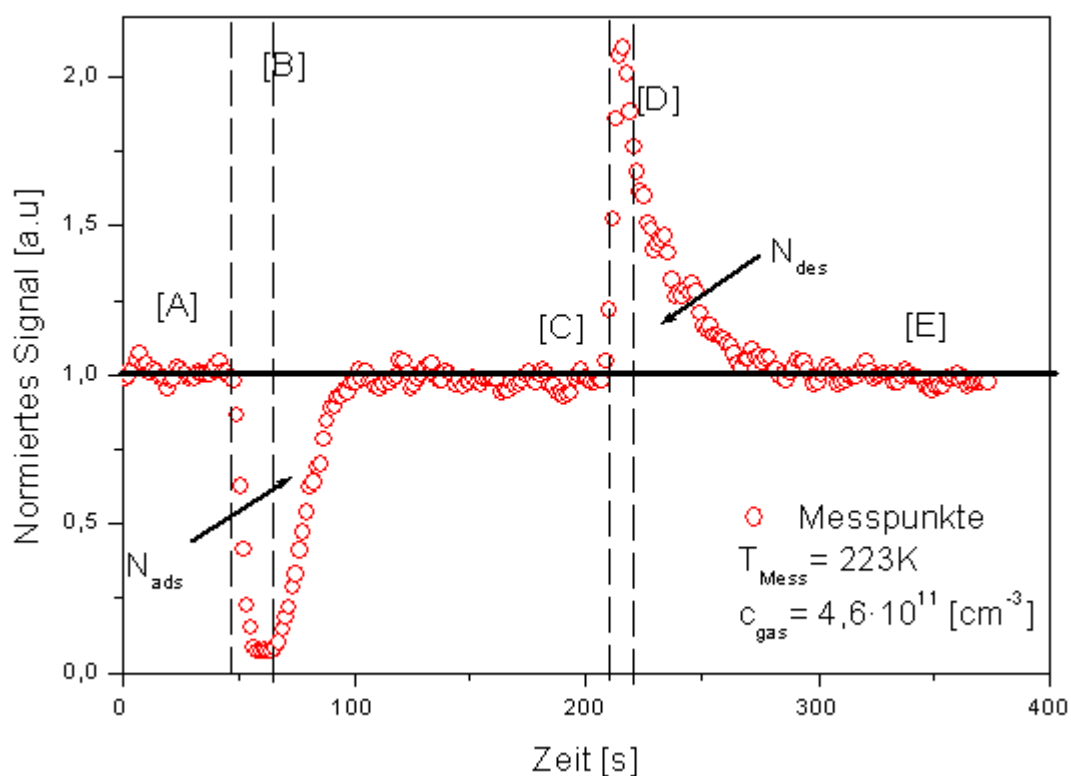


Abb. 4.3.1.a: Essigsäure-Messsignal auf einer Eisoberfläche bei 223 K und $c_{\text{gas}} = 4,6 \cdot 10^{11} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$.

In Abbildung 4.3.1.a ist ein zeitabhängiger Signalverlauf der Wechselwirkung der Essigsäure-Moleküle auf der beschichteten Wandoberfläche zu betrachten.

Im Bereich **[A]** des Messsignals befindet sich die Glasssonde auf der Nullposition, diese ist in der Abbildung 4.3.1.b angezeigt.

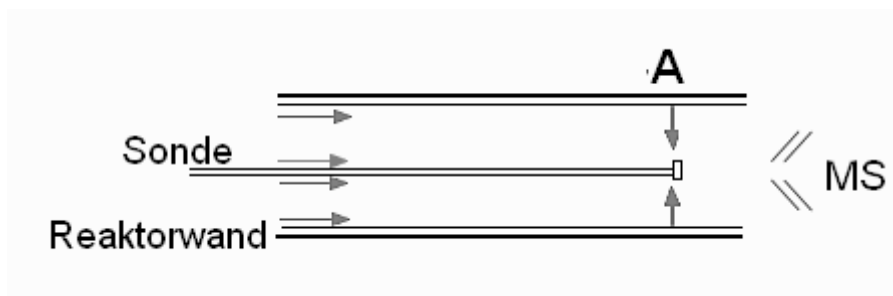


Abb. 4.3.1.b: Anfangsposition der Sonde im Reaktor.

Durch den eingeregelter Gasstrom der zu messenden Substanzen ist ein konstanter Verlauf der Signalintensität in diesem Bereich zu erwarten.

In Abbildung 4.3.1.c ist die über eine Strecke von 17 cm ausgefahrene Sonde in Position **[B]** dargestellt.

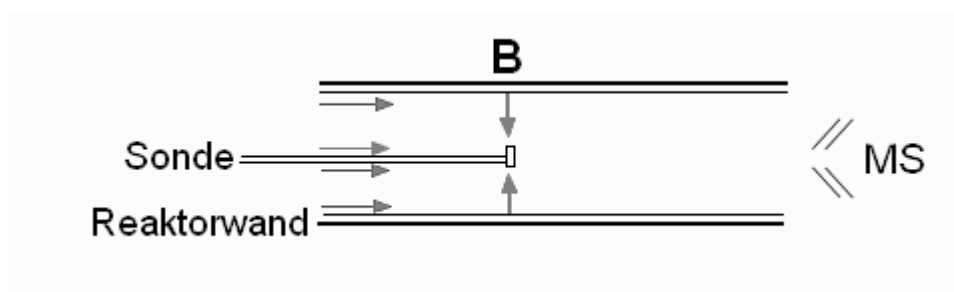


Abb. 4.3.1.c: Position der rausgefahrenen Sonde.

In Abbildung 4.3.1.a ist eine Intensitätsabnahme des Signalverlaufs in Position **[B]** zu sehen, welche durch die Entfernung der Moleküle aus der Gasphase verursacht wird. Es beginnt die Adsorption der Gasmoleküle auf der exponierten Eisoberfläche.

Die Oberfläche wird durch die Adsorption vollständig belegt, und es stellt sich ein Adsorptions- Desorptionsgleichgewicht ein. Diese wird im Bereich **[C]** gezeigt.

Nach dem Erreichen des Gleichgewichtes wird die bewegliche Glassonde auf die ursprüngliche Ausgangsposition zurückgefahren. Dabei beobachtet man eine Zunahme der Signalintensität, die durch die Desorption der Gasmoleküle verursacht wird.

Diese wird mit **[D]** in Abbildung 4.3.1.a gekennzeichnet. Nach der Desorption stellt sich das Gleichgewicht ein, die ursprüngliche Signalintensität wird erreicht und die Signalkurve befindet sich im Bereich **[E]**.

4.3.1.1 Beschreibung der Langmuir-Isotherme

Die Berechnung der Anzahl der adsorbierten Gasmoleküle erfolgt in Abhängigkeit der Temperatur, um eine Ermittlung der thermodynamischen Parametern zu ermöglichen. Das in dieser Arbeit verwendete theoretische Modell für die Ermittlung thermodynamischer Daten ist zunächst das Langmuir-Modell. Dieses beschreibt die Adsorptions-Desorptionsprozesse von Gasen auf festen Oberflächen ohne mögliche Reaktionen der Moleküle miteinander, wobei alle Bindungsstellen der Oberfläche gleichwertig besetzt werden. Das Maß für das Verhältnis der Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen zur Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen wird mit dem Bedeckungsgrad Θ angegeben.

$$\Theta = \frac{\text{Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen}}{\text{Anzahl der vorhandenen Adsorptionsstellen}}$$

Aus der zeitlichen Änderung des Bedeckungsgrades lassen sich die Geschwindigkeit der Adsorption k_{ads} und Desorption k_{des} herleiten. Die Beziehung wird mit den nächsten Formeln beschrieben:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{\text{ads}} \cdot p \cdot N(1 - \Theta)$$

Wobei p den Partialdruck der Substanz, N die Anzahl der Bindungsstellen und $N(1-\Theta)$ die Anzahl der freien Bindungsstellen auf der Oberfläche angibt.

Für die Beschreibung der zeitlichen Desorption der Gasmoleküle von der Oberfläche in die Gasphase ist die Geschwindigkeitskonstante k_{des} wie folgt definiert:

$$\frac{d\Theta}{dt} = -k_{\text{des}} \cdot N \cdot \Theta$$

Nach Erreichen des dynamischen Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes tritt keine zeitliche Änderung der Oberflächenbelegung auf. Diese Tatsache erlaubt die Ermittlung der Langmuir-Konstante K_L , die sich aus dem Quotienten von k_{ads} durch k_{des} ergibt. Daraus lässt sich das dynamische Gleichgewicht wie folgt beschreiben:

$$k_{\text{ads}} \cdot p \cdot N (1 - \Theta) = -k_{\text{des}} \cdot N \cdot \Theta$$

Durch Einsetzen von K_L wird der Bedeckungsgrad Θ neu definiert und man erhält:

$$\Theta = \frac{K_L \cdot p}{1 + (K_L p)}$$

Aus der Ermittlung der temperaturabhängigen Langmuir-Konstante lässt sich die Adsorptionseenthalpie berechnen. Diese entspricht der durch den Haftungsprozess der Gasmoleküle auf einer Oberfläche freigegebenen Energie.

Durch die Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstante ergibt sich folgender Ausdruck:

$$K_L = e^{-\frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \cdot T}}$$

Aus der Auftragung von $\ln(K_L)$ gegen $1/T$ ergibt sich eine Gerade, deren Steigung mit R multipliziert die Adsorptionseenthalpie ΔH_{ads} ergibt.

Die Berechnung der Adsorptionseenthalpie ist ein wichtiger Punkt für die Beschreibung und Charakterisierung der an einer fluiden Oberfläche stattfindenden Physisorption bzw. Chemisorption.

Eine alternative Theorie für die Auswertung der Messungen im Strömungsreaktor ist die BET-Theorie, benannt nach Brunauer, Emmett und Teller. Bei dieser Theorie wird im Gegensatz zu Langmuir für die Beschreibung der Monoschicht-Mehrschichtadsorption verwendet.

4.3.1.2 Beschreibung der BET-Isotherme

Die BET-Isotherme, als ebenfalls verwendete Auswertetheorie in dieser Arbeit, dient hauptsächlich der Beschreibung einer Mehrschichtenadsorption, bei der die Adsorptionsplätze, ähnlich wie bei der Langmuir-Isotherme, als gleichwertig gelten. Die Adsorptionseenthalpien für die Moleküle der ersten Schicht sind gleichgroß, dies ändert sich für weitere Lagen. Die Gleichung der BET-Isotherme ist wie folgt definiert:

$$\frac{(p_{\text{Gas}} / p_{\text{sat}})}{(N_{\text{ads}}[1 - (p_{\text{Gas}} / p_{\text{sat}})])} = \frac{1}{(c_{\text{max}} \cdot K_{\text{BET}})} + \frac{(K_{\text{BET}} - 1)}{(c_{\text{max}} \cdot K_{\text{BET}})} \cdot \frac{p_{\text{Gas}}}{N_{\text{sat}}}$$

Wobei p_{Gas} den Partialdruck der Substanz, p_{sat} den Sättigungsdampfdruck, c_{max} die maximale Oberflächenbelegung, N_{ads} die Anzahl der adsorbierten Teilchen und K_{BET} die BET-Konstante bezeichnen. Der Sättigungsdampfdruck p_{sat} , bei der jeweiligen Temperatur T der gemessenen Substanzen, wird mit den Antoine-Parametern a , b und c über die folgende Antoinegleichung berechnet:

$$\log p_{\text{sat}} = a - \frac{b}{(T + c)}$$

Die Auswertung mit der BET-Isotherme erfolgt durch Umformen der oberen Gleichung in eine $N_{\text{ads}} / N_{\text{gas}}$ -Abhängigkeit, wobei N_{gas} die Gasphasenkonzentration der zu messenden Substanz beschreibt. Es folgt:

$$N_{\text{ads}} = \frac{N_{\text{Gas}} / N_{\text{sat}}}{1 - (N_{\text{Gas}} / N_{\text{sat}})} \cdot \left[\frac{1}{c_{\text{max}} \cdot K_{\text{BET}}} + \frac{K_{\text{BET}} - 1}{c_{\text{max}} \cdot K_{\text{BET}}} \cdot \frac{N_{\text{Gas}}}{N_{\text{sat}}} \right]$$

N_{gas} wird gegen N_{ads} aufgetragen und es resultiert eine BET-Kurve, die dem Verlauf der Langmuir-Kurven in kleineren Messkonzentrationsbereichen stark ähnelt. Mit Abbildung 4.3.1.2.a wird ein Beispiel des theoretischen Verlaufs der BET- und Langmuir-Isotherme bei 198 K in einem Konzentrationsbereich zwischen 10^{10} und $10^{14} [\text{cm}^{-3}]$ angegeben.

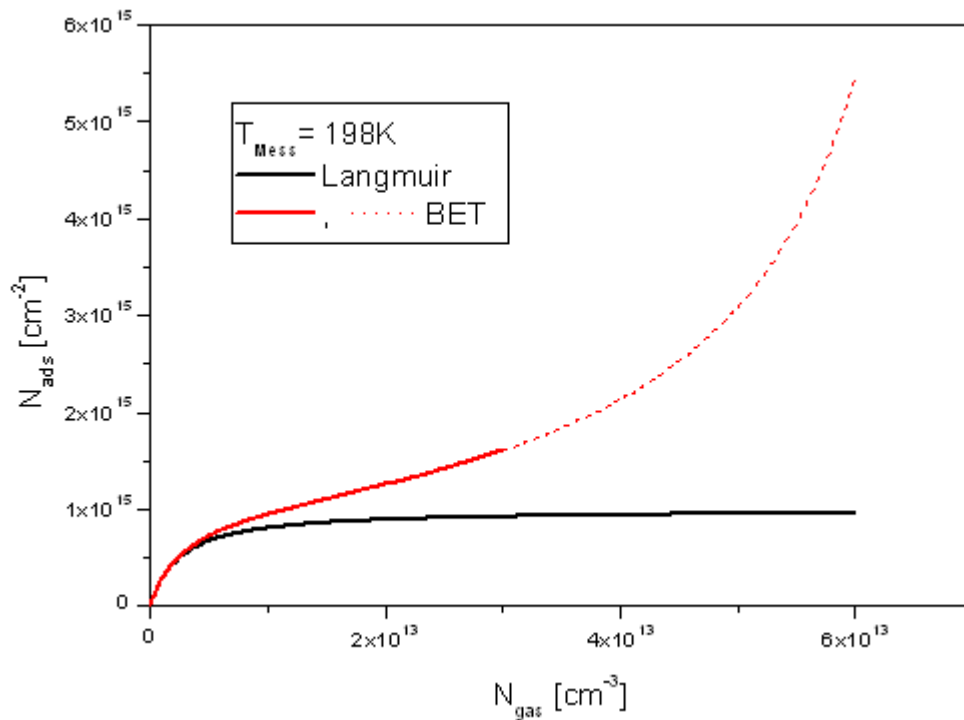


Abb.4.3.1.2.a: Theoretische Darstellung der BET- bzw. Langmuir-Isotherme bei 198 K.

Bei dem Vergleich der beiden Isothermen beobachtet man eine große Ähnlichkeit im Verlauf der Kurven bei einer Konzentration von unter 10^{13} $[\text{cm}^{-3}]$. Dabei ist eine Mehrlagenadsorption nicht vorhanden.

Da die in dieser Arbeit analysierten BET-Messsignale alle bei Konzentrationen unter 10^{13} $[\text{cm}^{-3}]$ liegen, wird die mit der BET-Isotherme beschriebene Adsorption als Monolayer betrachtet. Eine Besonderheit der Auswertung mit BET ist die Möglichkeit der Berechnung der Adsorptionseenthalpien für die einzelnen Messtemperaturen. Hierbei ist die Gleichung für die Berechnung der Adsorptionseenthalpie folgenderweise definiert:

$$\Delta H_{\text{ads}}(T) = -RT \ln(K_{\text{BET}}) + \Delta H_{\text{verd}}(T)$$

Mit ΔH_{verd} wird die Verdampfungsenthalpie der Substanz bei der jeweiligen Temperatur angegeben und mit R die allgemeine Gaskonstante beschrieben.

Die Auswertung der durchgeführten Messungen erfolgt nicht nur thermodynamisch, sondern ebenfalls kinetisch. Die kinetische Datenauswertung wird durch das in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Programm, das im Kapitel 4.3.2 ausführlich beschrieben wird, ermöglicht.

4.3.2 Kinetische Auswertung des Messsignals

Die im Strömungsreaktor durchgeführten Messungen werden sowohl thermodynamisch als auch kinetisch ausgewertet. Die notwendigen kinetischen Daten wie Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit, die den zeitlichen Verlauf der Aufnahme der Gasmoleküle organischer Säure auf Eisoberflächen beschreiben, werden durch ein spezielles Auswerteprogramm erfasst. Dies wurde von Dr. Peter Behr in unserem Arbeitskreis entwickelt und als Kinetik-Langmuir-Modell bezeichnet. Die Grundlagen des Programms beruhen auf mathematischen Gleichungen der Langmuir-Theorie.

4.3.2.1 Beschreibung des Kinetik-Langmuir-Modells

Das Kinetik-Langmuir-Modell beschreibt den zeitlichen Verlauf eines reinen Adsorptions-Desorptionsprozesses, bei dem die Gasmoleküle an der Eisoberfläche haften und ohne Transport in die Eisphase desorbieren. Abbildung 4.3.2.1.a zeigt ein schematisches Bild des Kinetik-Langmuir-Modells.

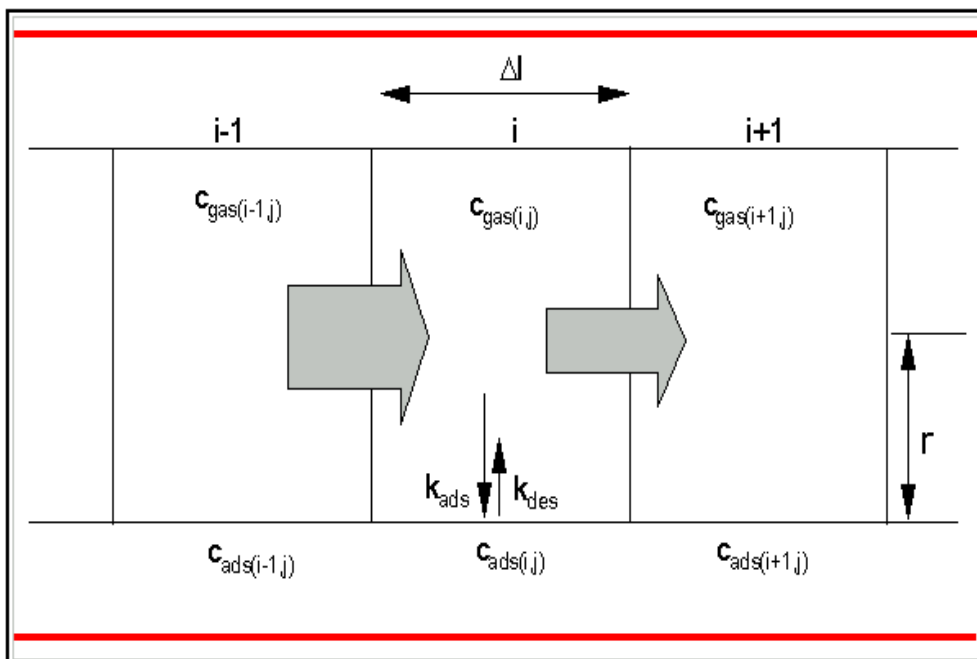


Abb. 4.3.2.1.a: Darstellung des Kinetik-Langmuir-Modells für CWFT.

Das Modell definiert die Anzahl der Moleküle in der Gasphase, die in ein Segment (i) mit einer festgelegten Länge, Δl , pro Zeiteinheit, Δt , in den Reaktor eintreten und teilweise adsorbiert werden. Gleichzeitig wird die Anzahl der Moleküle bestimmt, die in einer bestimmten Zeit, Δt , desorbieren und mit den strömenden Molekülen aus der Gasphase in das nächste Segment (i+1) übergehen. Die Variation von k_{ads} und k_{des} werden numerisch angepasst. Das Kinetik-Programm wird über eine Excel-Maske bedient. Die Variation der Parametern A, γ und $c_{s,max}$, die für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} und k_{des} sowie der Langmuir-Konstante K_L relevant sind, erfolgt numerisch durch diese Maske. Abbildung 4.3.2.1.b zeigt das Excel-Blatt, mit der die Anpassungsparameter verändert werden.

Input section		Input/Output Bereich	
Model definitions		Über die Messung	
Ea [J/mol]	52600	p(Partial)	0,003019715 Pa
σ [1/cm ²]	1E-15	c _{gas}	9,80441E+11 1/cm ³
A [1/s]	6,3E+11	v _{flow}	201,4553011 cm/s
γ	0,0253	v	280,4080362 m/s
c _{s,max} [1/cm ²]	5,3E+14	z	11683,66818 1/s
k _{ads} [cm ³ /s]	1,7736E-13	Fit stages (choose 0 or 1)	
k _{des} [1/s]	0,30127858	Stage 0	1 just flow
K _L [cm ³]	5,8868E-13	Stage 1	1 ads. Mov
Messung		Stage 2	1 stat. Ads
Molmasse der Substa	0,06005 kg/mol	Stage 3	1 des. Mov
Reaktorlänge	17 cm	Stage 4	1 stat. Des
Radius	1,2 cm	Profile	0 yes or no
Temperatur	223 K	Ads/Des molecules	
p (Reaktor)	3,132 mbar	ads [1/cm ²]	1,92927E+14 (model)
p (Flasche)	0,705 mbar	ads [1/cm ²]	2,51763E+14
p (Gesamt)	2500 mbar	des [1/cm ²]	1,881E+14
F (Injektor)	7,08 cm ³ /min	Henry Bulk Solution	
F (Trägergas)	200 cm ³ /min	ksol	1800 1/cm s
Fitparamter		kseg	0,07 1/s
DI (Segment)	0,7 cm	Eistiefe	0,0001 cm
Nur Fluss	49,5 s		
Sondengeschwindigkeit	20 st.m.u		
Start Desorption	224 s		
Ende	400 s		
inj (0->x)	17 cm		
Schrittweite (Zeit)	1 s		

Abb. 4.3.2.1.b: Beispiel für die Excel-Maske des Kinetik-Langmuir-Modells.

Das kinetische Gleichgewicht zwischen der Adsorption und Desorption wird durch die zeitliche Änderung der Gasphasenkonzentration und Oberflächenbelegung beschrieben und ist mit den folgenden Gleichungen definiert:

$$\frac{dc_g}{dt} = -\frac{2}{r} (k_{ads} c_g (c_{s,max} - c_s) - k_{des} c_s)$$

$$\frac{dc_s}{dt} = k_{ads} c_g (c_{s,max} - c_s) - k_{des} c_s$$

c_s und $c_{s,max}$, mit der Einheit $[cm^{-2}]$, bezeichnen die zeitliche und maximale Oberflächenkonzentration. k_{ads} und k_{des} mit der Einheit $[cm^{-3} \cdot s^{-1}]$ bzw. $[s^{-1}]$ kennzeichnen die Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption bzw. Desorption. Die Konzentration in der Gasphase wird mit c_g und der Einheit $[cm^{-3}]$ angegeben.

Die kinetische Auswertung des Signalverlaufs wird über die Anpassung der im Punkt 'Model definition' in Abbildung 4.3.2.1.b vorgegebenen Parametern beschrieben.

Unter diesem Punkt wird die Adsorptionskonstante k_{ads} durch die folgende Gleichung angegeben:

$$k_{ads} = \frac{1}{4} v \gamma \sigma$$

Mit v : mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle.

$$v = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

und σ : Die Fläche des Adsorptionszentrums, die von einem Molekül beansprucht wird.

$$\sigma \sim 10^{15} \text{ cm}^2$$

Die numerische Anpassung der Adsorptionsgeschwindigkeit k_{ads} erfolgt über die Variation von γ . Mit dem Aufnahmekoeffizienten γ wird die Aufnahme von Gasmolekülen an der Oberfläche beschrieben. Er wird wie folgt definiert:

$$\gamma = \frac{\text{Anzahl der durch die kondensierte Phase entfernten Gasmoleküle}}{\text{Anzahl der Gasmoleküle, welche an die Phasengrenzfläche stoßen}}$$

Der Aufnahmekoeffizient γ nimmt einen Wert zwischen 0 und 1 an und gibt Informationen über den Verlauf des Absorptionspeaks im Messsignal. Mit einem erhöhten γ wird das Adsorptionspeak breiter, und damit steigt die Anzahl der adsorbierten Moleküle.

Die Variation von γ beeinflusst die Kinetik des Adsorptionsverlaufs, indem sie eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Adsorptionsfläche und Verlangsamung oder Beschleunigung des Adsorptionspeak verursacht. Mit Abbildung 4.3.2.1.c wird der Einfluss der Variation von k_{ads} auf der Anpassung des Messsignals dargestellt.

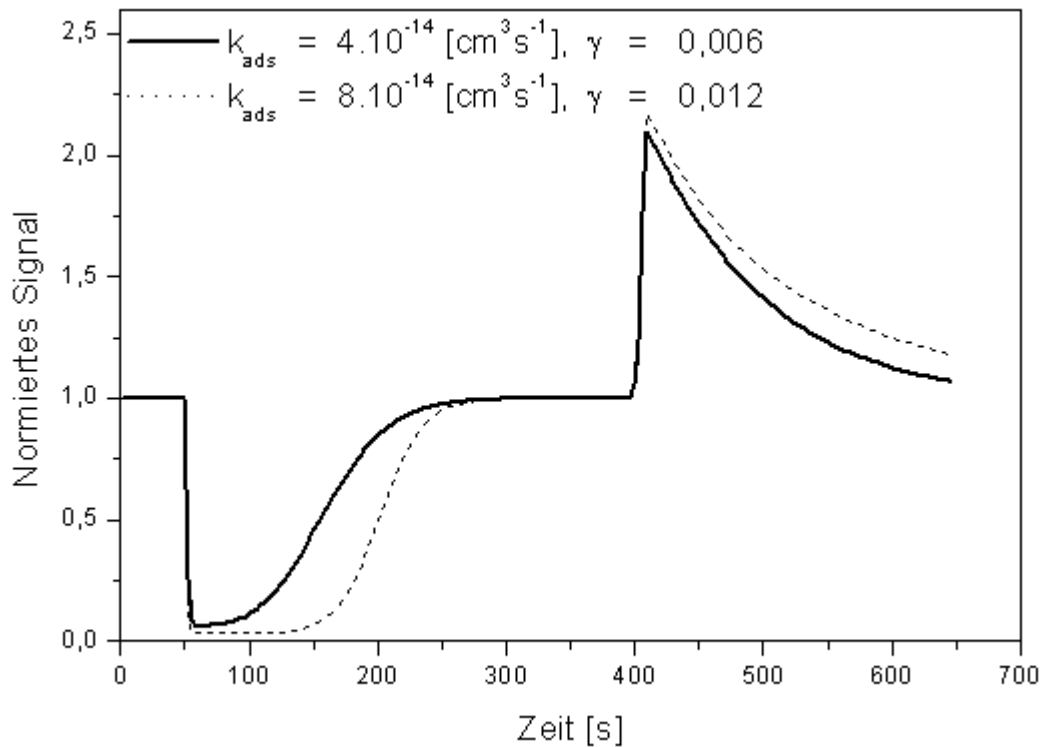


Abb. 4.3.2.1.c: Einfluß von k_{ads} auf das Essigsäure-Messsignal.

In Abbildung 4.3.2.1.c ist ein deutlicher Unterschied beim Vergleich zweier Geschwindigkeitskonstanten zu erkennen. Die Vergrößerung des k_{ads} -Wertes ergibt eine Verbreiterung der Adsorptionsfläche (schwarze Punkte) und einen schnellen Verlauf der Einstellung des Adsorptions-Desorptionsgleichgewichtes.

Unter dem gleichen Menüpunkt wird die Desorption mit der Geschwindigkeitskonstante k_{des} beschrieben. Die kinetische Behandlung der Desorption, durch den Wert von k_{des} , wird numerisch angepasst und ist durch die folgende Formel angegeben:

$$k_{\text{des}} = A e^{\frac{-E_a}{R T}}$$

Die Wert-Änderung von k_{des} wird durch die numerische Variation der in der obigen gezeigten Gleichung vorhandenen Parameter erfasst .

Der Frequenzfaktor A wird bei der numerischen Anpassung von k_{des} als Konstante angesehen. Für die Beschreibung der Beschleunigung oder Verlangsamung der Desorption der Moleküle von der Eisoberfläche wird die Desorptionsgeschwindigkeit mit der Erhöhung oder Erniedrigung der Aktivierungsenergie E_a angepasst. Diese wurde in der vorherigen Gleichung angegeben, wobei eine Erhöhung deren Wertes eine Verlangsamung der zeitlichen Abnahme des Desorptionspeaks ergibt. T entspricht der eingestellten Temperatur und R bezeichnet die Gaskonstante.

Abbildung 4.3.2.1.d zeigt eine Darstellung der Variation der Desorption-Geschwindigkeitskonstante für zwei verschiedene Werte von k_{des} .

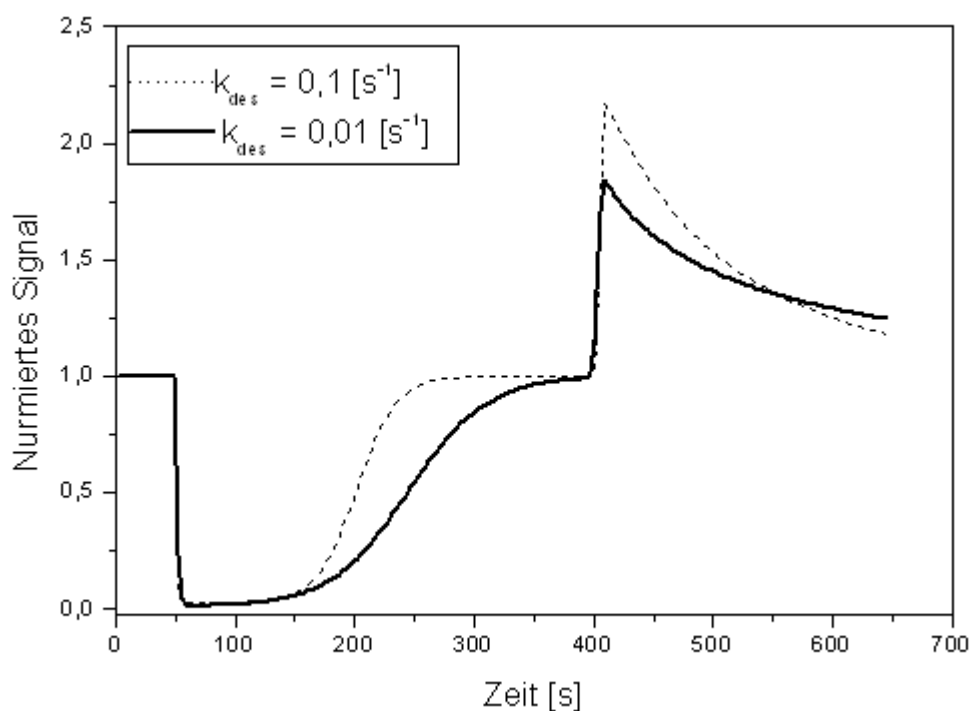


Abb. 4.3.2.1.d: Einfluß von k_{des} auf das Essigsäure-Messsignal.

Eine 10-malige Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante k_{des} zeigt eine schnellere Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes (schwarze Punkte) sowie eine schnellere Desorption der Gasmoleküle von der Oberfläche in den Gasstrom.

Aus dem Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption zur Desorption $k_{\text{ads}}/k_{\text{des}}$ wird die Langmuir-Konstante K_L in dem Menüpunkt 'Model definitions' ermittelt. Aus der Auftragung des Logarithmus der Langmuir-Konstante gegen die inverse Temperatur wird die Adsorptionseenthalpie berechnet.

Unter dem Menüpunkt 'Messung' werden die Reaktorlänge und der Reaktorradius sowie die Temperatur, der Druck im Messkolben, der Sondenfluss und Reaktordruck automatisch aus der Messdatei übernommen.

Im Menü 'Fitparameter' werden die Länge des betrachteten Segmentes, die Anfangs- sowie die Endzeit der Desorption und die Sondengeschwindigkeit definiert.

Im Bereich 'Input/Output' werden der Partialdruck $p_{(\text{partial})}$ der in dem Reaktor untersuchten Substanz und die im Reaktor herrschenden Gaskonzentration c_{gas} berechnet.

Die Flussgeschwindigkeit v_{flow} wird wie folgt definiert:

$$v_{\text{Flow}} = \frac{(F_i + F_c) \cdot (p_{\text{st}} T)}{\pi r^2 p T_{\text{st}}}$$

wobei F_i und F_c der Sonden- und Trägergasfluss, p_{st} und T_{st} der Standarddruck und die Temperatur jeweils (1013 mbar und 273 K), p der Reaktordruck zwischen 3 und 4 mbar und T die Messtemperatur zwischen 188 und 228 K bezeichnen.

Die Modellstufen werden in Menü 'fit stage' in 4 stages unterteilt, indem der Programmverlauf von der Nullposition der Sonde bis zu Ruheposition beschrieben wird.

Durch dieses Modell wird in dieser Arbeit der kinetische Verlauf der Adsorption und Desorption von Ameisensäure und Essigsäure auf Eisoberfläche beschrieben. Dabei wird durch das Anpassen des Messsignals mit den zuvor beschriebenen Parametern eine genaue Aussage über den Geltungsbereich der verwendeten Langmuir-Theorie bei der Beschreibung des Adsorptionsvorganges auf fester Phase getroffen. Ein Beispiel für das durch das Kinetik-Modell angepasste Messsignal wird in Abbildung 4.3.2.1.e gezeigt, wobei die resultierenden Werte der angepassten Geschwindigkeitskonstanten k_{ads} , k_{des} und Langmuir-Konstante K_L angegeben werden.

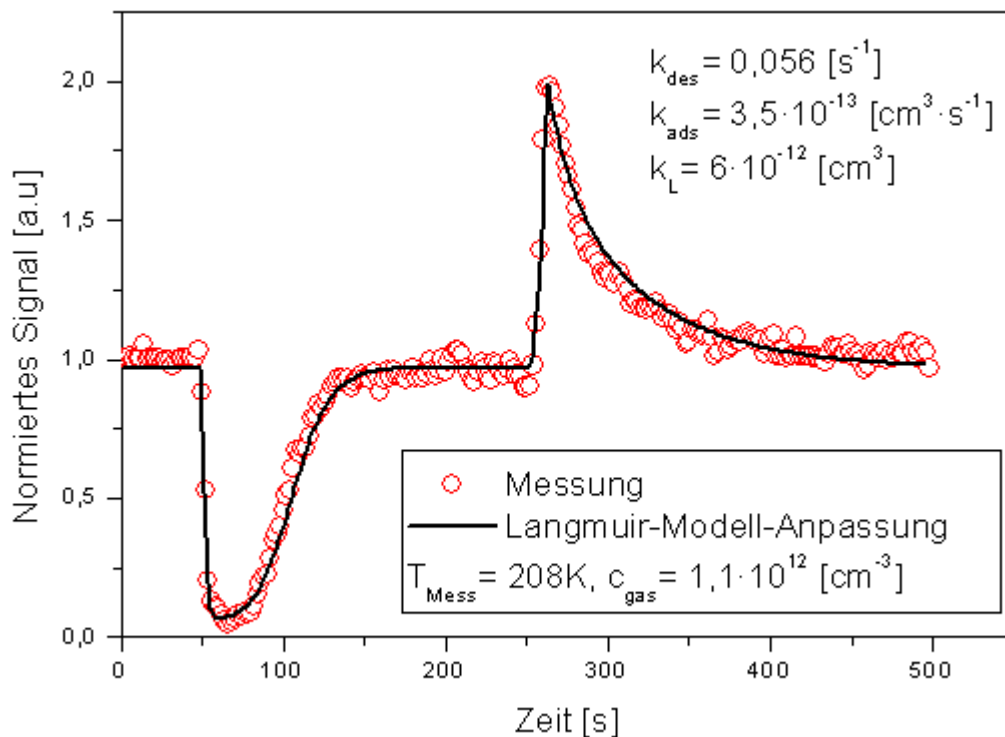


Abb. 4.3.2.1.e: Angepasstes Essigsäure-Signal mit dem Kinetik-Langmuir-Modell.

Das gemessene Signal ist mit den roten Punkten angezeigt und die kinetische Anpassung ist mit der schwarzen Linie angegeben. Diese Messung wurde bei einer Temperatur von 208 K und Gasphasenkonzentration von $1,1 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ durchgeführt. Die kinetisch angepassten Parameter k_{des} , k_{ads} und die thermodynamische Langmuir-Konstante K_L sind in der Abbildung angegeben und werden für die weitere Berechnung verwendet.

Da die im Kinetik-Langmuir-Modell verwendete Theorie nur reversible Adsorptionsprozesse bei Konzentrationen unterhalb von $5 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$, ohne mögliche Transportmechanismen in die kondensierte Phase beschreibt, war es notwendig, wie im nächsten Kapitel ersichtlich wird, für die Auswertung der durchgeführten Messungen bei Konzentrationen oberhalb von $10^{13} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ das Kinetik-Modell zu erweitern. Um die Transportvorgänge in die Bulkphase analysieren zu können, wird das Langmuir-Programm ergänzt und neue Parameter für die Beschreibung der Phasen-Transportprozesse eingefügt. Das neue Kinetik-Programm wird Henry-Modell genannt und gilt weiterhin für die Beschreibung der Adsorption und Desorption auf der Oberfläche. Diesbezüglich bleiben die mathematischen Grundlagen für die Beschreibung der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption bei beiden Modellen gleich.

4.3.2.2 Beschreibung des Kinetik-Henry-Modells

In Abbildung 4.3.2.2.a ist das Kinetik-Henry-Modell schematisch dargestellt.

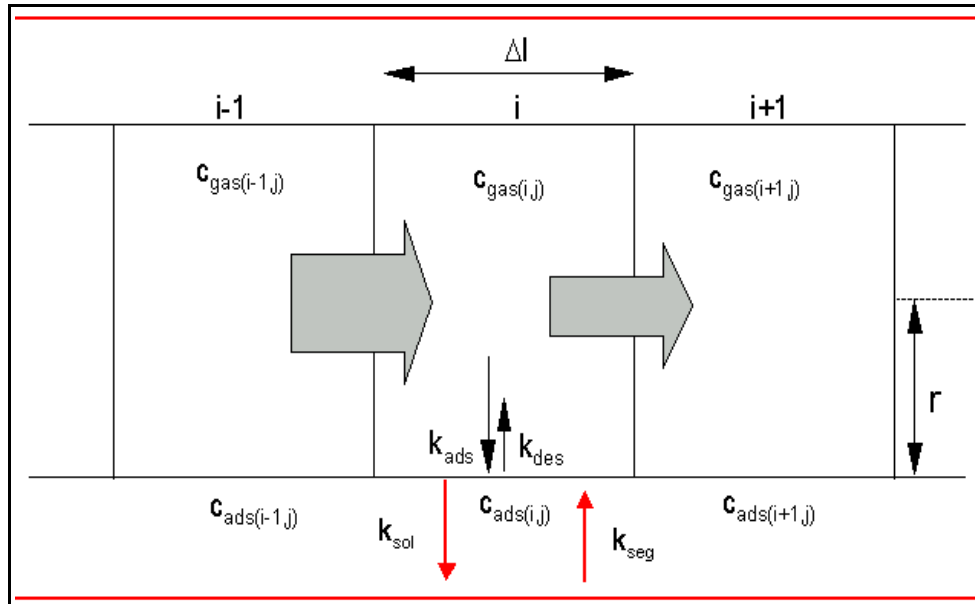


Abb. 4.3.2.2.a: Darstellung des Kinetik-Henry-Modells.

Zusätzlich zum Langmuir-Modell wird mit dem neuen Henry-Modell die Kinetik der Durchtrittsvorgänge in die kondensierte Phase mit zwei zusätzlichen Geschwindigkeitskonstanten k_{sol} und k_{seg} beschrieben. Mit den neuen Geschwindigkeitsparametern k_{sol} und k_{seg} werden die Mechanismen des Eindringens in die kondensierte Phase sowie des Austretens aus der Bulkphase numerisch durch Anpassen an die experimentellen Daten bestimmt. Abbildung 4.3.2.2.b beschreibt die Prozesse des neuen Henry-Modells.

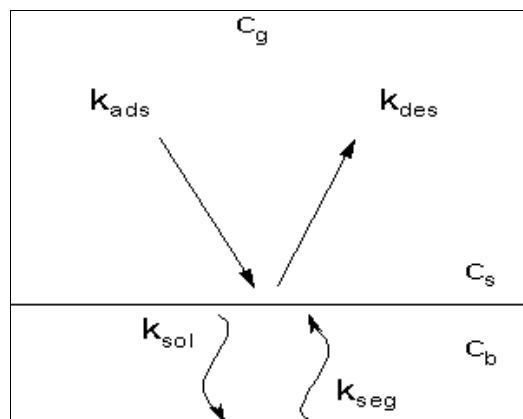


Abb. 4.3.2.2.b: Darstellung des Henry-Modells.

Durch die numerische Variation von k_{sol} wird die Kinetik des Eindringens der Moleküle in die Bulkphase unabhängig von k_{ads} temperaturabhängig angepasst.

Das gleiche Vorgehen gilt für k_{seg} , wobei die Einführung dieses temperaturabhängigen Geschwindigkeitsparameters die Rate der Moleküle aus der kondensierten Phase bestimmt.

Die mathematische Erweiterung des Langmuir-Modells für die neuen Parameter wird mit den folgenden Gleichungssystemen gegeben:

$$\frac{dc_g}{dt} = -\frac{2}{r}(k_{\text{ads}} c_g (c_{s, \text{max}} - c_s) - k_{\text{des}} c_s)$$

$$\frac{dc_s}{dt} = k_{\text{ads}} c_g (c_{s, \text{max}} - c_s) - k_{\text{des}} c_s - k_{\text{sol}} c_s + k_{\text{seg}} c_b$$

$$\frac{dc_b}{dt} = k_{\text{sol}} c_s - k_{\text{seg}} c_b$$

Die Gasphasenkonzentration wird mit c_g , die Bulkkonzentration mit c_b und die Oberflächenkonzentration mit c_s angegeben. Das Bild 4.3.2.2.c ermöglicht einen Vergleich der unterschiedlichen Anpassungen beider Modells.

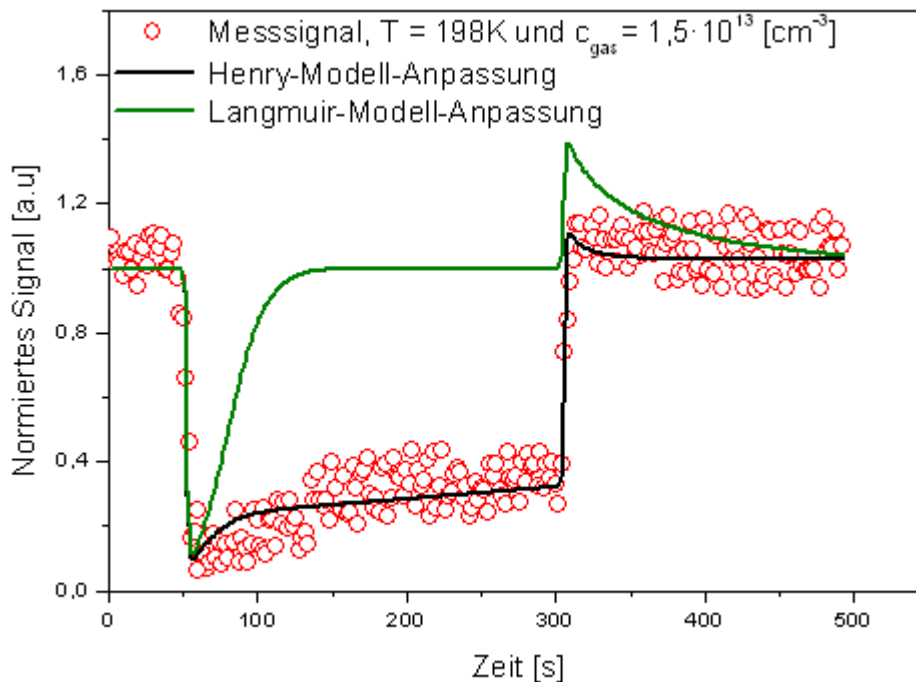


Abb. 4.3.2.2.c: Vergleich der Anpassung mit beiden Modellen.

Die roten Punkte in Abbildung 4.3.2.2.c stellen das Messsignal dar. Die grüne Kurve ergibt eine mit dem Langmuir-Modell mögliche Anpassung an das Messsignal. Es wird beobachtet, dass die Adsorptionsfläche mit dem Langmuir-Modell viel kleiner als die tatsächlich gemessene Fläche ist, wobei der Verlauf der Messpunkte auf eine kontinuierliche Aufnahme der adsorbierten Teilchen in die kondensierte Phase hinweist.

Die mit dem Langmuir-Modell angepasste Kurve entspricht keinesfalls der Kinetik der adsorbierten Moleküle mit dem Transportmechanismus in und aus der Eisphase. Diese Problematik wird mit dem Henry-Modell behoben, wobei die schwarze Linie die genaue Anpassung darstellt. Mit dem Henry-Modell wird die Anzahl der Teilchen, die während der Messzeit in die kondensierte Phase eindringen, berechnet. Dies wird mit der numerischen Variation der neuen Parameter k_{sol} und k_{seg} ermöglicht. Ein Beispiel der Variationsmöglichkeiten dieser Parameter bei der Anpassung wird in Abbildung 4.3.2.2.d gezeigt.

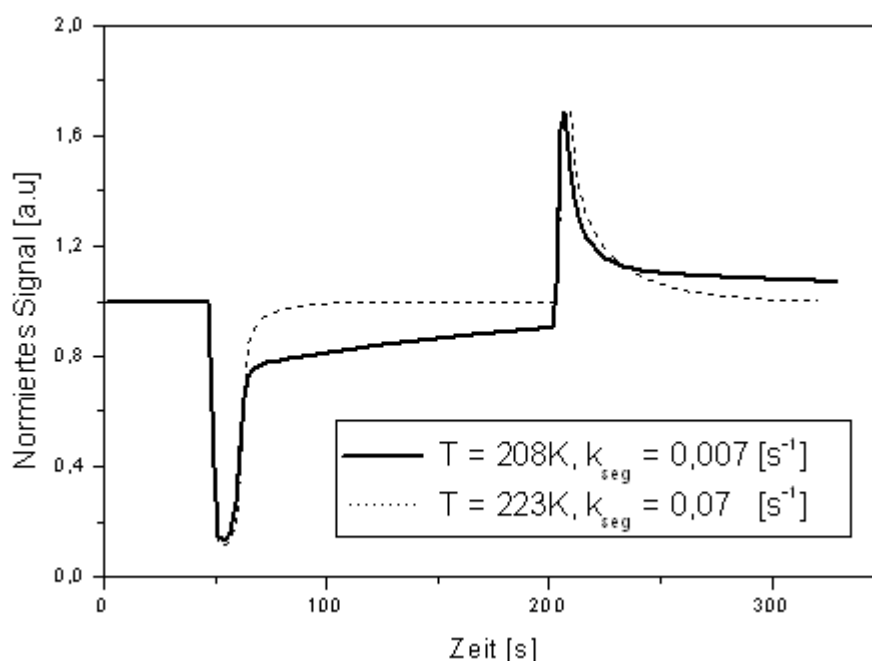


Abb. 4.3.2.2.d: Vergleich der Anpassung durch das Henry-Modell mit veränderter k_{seg} .

Die langsame Segregation der in die Bulkphase eingedrungenen Teilchen bei 208 K zurück an die Oberfläche wird mit der schwarzen Linie in Abbildung 4.3.2.2.d dargestellt. Hierbei ist der Wert von k_{seg} um eine Zehnerpotenz kleiner als beim punktierten Messsignal. Dadurch wird ein verzögertes Austreten der Teilchen aus der Bulkphase beschrieben. Bei 223 K wird der Parameter auf einen größeren Wert angepasst und beschreibt ein schnelles Austreten aus der Eisphase.

5. Darstellung der Ergebnisse

5.1 ESEM-Aufnahmen bei Temperaturen zwischen 150 und 223 K

Die Struktur der im Strömungsreaktor hergestellten Eisoberfläche und deren Partikelgröße wird in dieser Arbeit mittels ESEM-Untersuchungen identifiziert. Die Ergebnisse dieser Beobachtungen werden als Schwarz-Weiß-Bilder in diesem Kapitel dargestellt.

Die dargestellten Bilder wurden in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 223 K und einem Messkammerdruck zwischen 3 und 4 mbar aufgenommen. Die Beschichtungszeit des in der Messkammer befindlichen 1 cm² großen Probenträgers beträgt 1 Minute und dessen Oberfläche wird in einem 10 K-Intervall erhitzt und jeweils fotografiert.

In Abbildungen 5.1.a bis 5.1.e wird die Abhängigkeit der Strukturänderungen der Eisoberfläche und deren Partikelgröße mit der eingestellten Temperatur dargestellt. Abbildung 5.1.a zeigt eine Aufnahme der durch Wasserdampf auskondensierten Eisphase bei einer Temperatur von 150 K und einem Dampfdruck von 3 mbar.

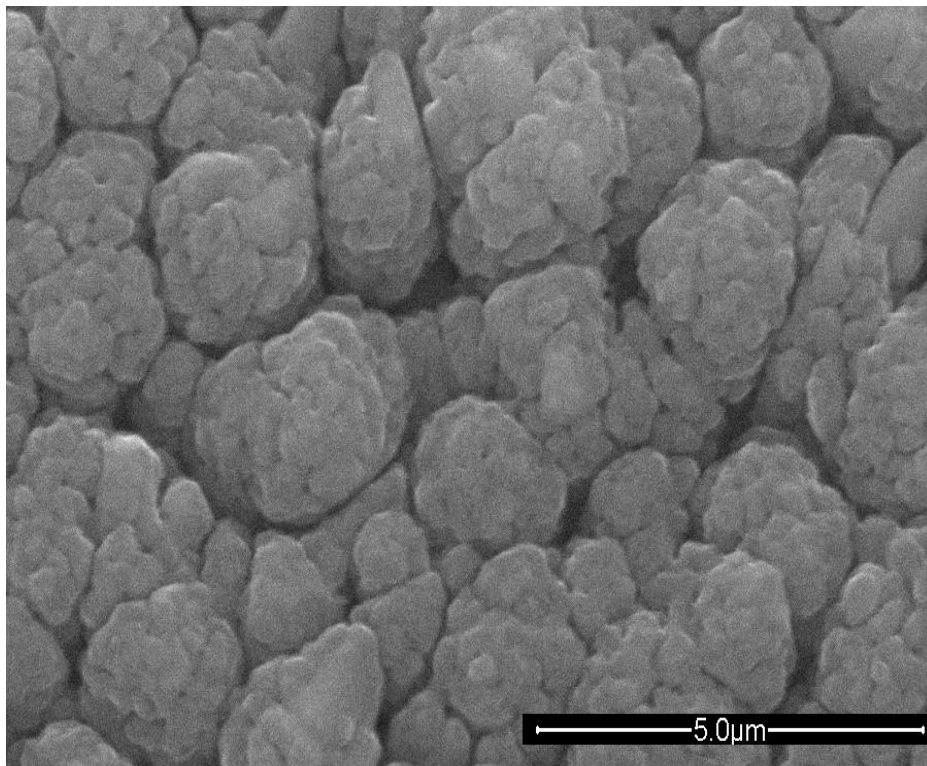


Abb. 5.1.a: ESEM-Aufnahme bei $T = 150\text{ K}$ und $p = 3\text{ mbar}$.

Das bei 150 K beobachtete Eisbild weist eine amorphe Struktur der Eispartikel auf. Unter einer Partikelgröße von $1\mu\text{m}$ ist keine definierte Eisstruktur festzustellen. Die Kristalle sind miteinander vermischt, sodass die Morphologie der Eisoberflächen undefiniert ist und ihre Partikelgrenzen nicht erkennbar sind.

Beim Erwärmen auf 168 K wird keine Veränderung in der Eisstruktur beobachtet. Die Aufnahme des Eisfilms bei der Weitererwärmung auf 178 K ist in Abbildung 5.1.b dargestellt.

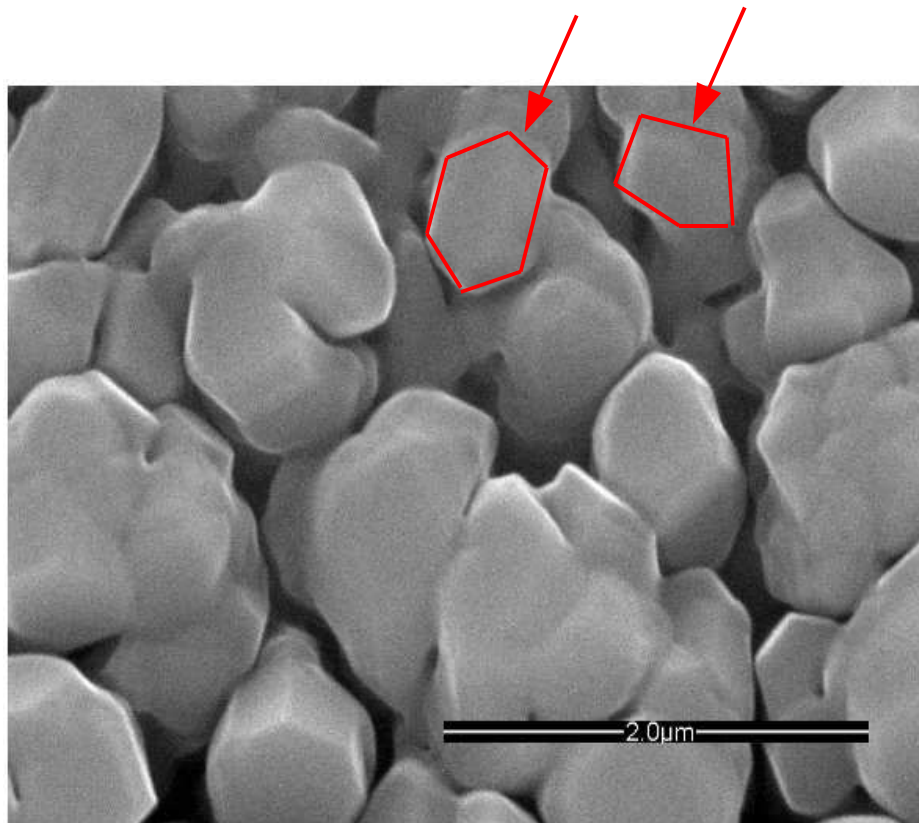


Abb. 5.1.b: ESEM-Aufnahme bei $T = 178\text{ K}$ und $p = 3\text{ mbar}$.

Bei 178 K wird eine Strukturumwandlung beobachtet, wobei die Eiskristalle eine neue Anordnung annehmen. Es wird eine definierte Gittergrenze für die Kristalle erkannt, wobei aufgrund der Betrachtung von Keyser vermutet wird, dass eine Überlagerung von hexagonaler und kubischer Struktur zu beobachten ist. [Keyser and Leu, 1993]. Die Partikelgröße ist deutlich höher als bei 150 K und beträgt etwa $1\mu\text{m}$.

Die weitere Erwärmung der Oberfläche auf 198 K führt dazu, dass die Eisstruktur in die hexagonale Struktur übergeht. Diese Tatsache erkennt man an der Form und Größe der Eispartikel. Diese wird in Abbildung 5.1.c dargestellt.

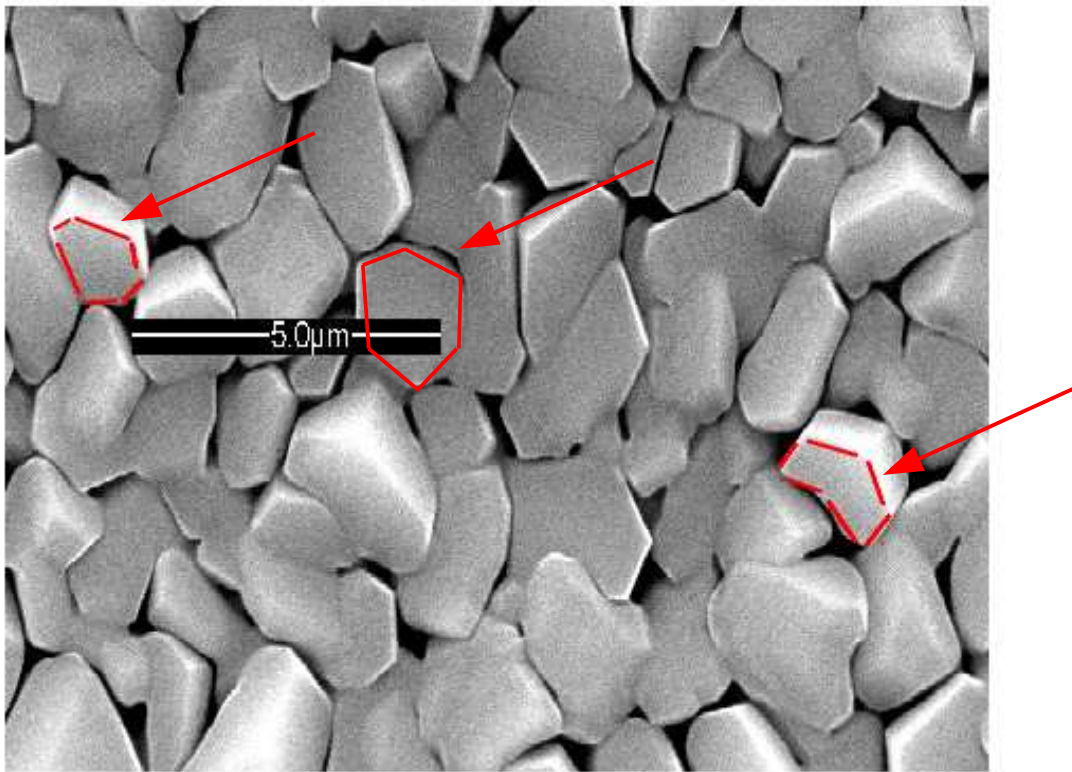


Abb. 5.1.c: ESEM-Aufnahme bei $T = 198 \text{ K}$ und $p = 3 \text{ mbar}$.

Das in Abbildung 5.1.c dargestellte ESEM-Bild bei 198 K zeigt eine wesentliche Oberflächenänderung. Die beobachteten Eiskristalle nehmen eine neue Strukturierung ein, sodass die Eisoberfläche eine vollkommen hexagonale Form aufweist. Dies lässt sich an der Größe sowie an der definierten sechseckigen Form des Granulats zu erkennen. Um ein Beispiel dieser hexagonalen Struktur zu zeigen, wurden die Kanten zweier Eiskörner mit roten Linien markiert. Dabei wird die sechskantige hexagonale Anordnung des Kristalls mehr und mehr zu sehen.

Die Eisartikel werden größer und erreichen ca. 2 µm , wobei klare geometrische Gittergrenzen zwischen den Eiskörnern erkannt werden. Es ist durch dieses Bild deutlich nachzuweisen, dass durch das Erhitzen der Eisoberfläche von 150 auf 198 K eine Transformation von amorpher zu hexagonaler Struktur geschieht. Dieses Phänomen bewirkt eine Umlagerung der Eispartikel und eine Veränderung in der Korngröße.

Beim Weitererwärmen der untersuchten Probe wird die Oberfläche bei einer Temperatur von 208 K beobachtet. Dabei tritt eine neue Veränderung in der Eisoberfläche ein, wie in Abbildung 5.1.d gezeigt wird.

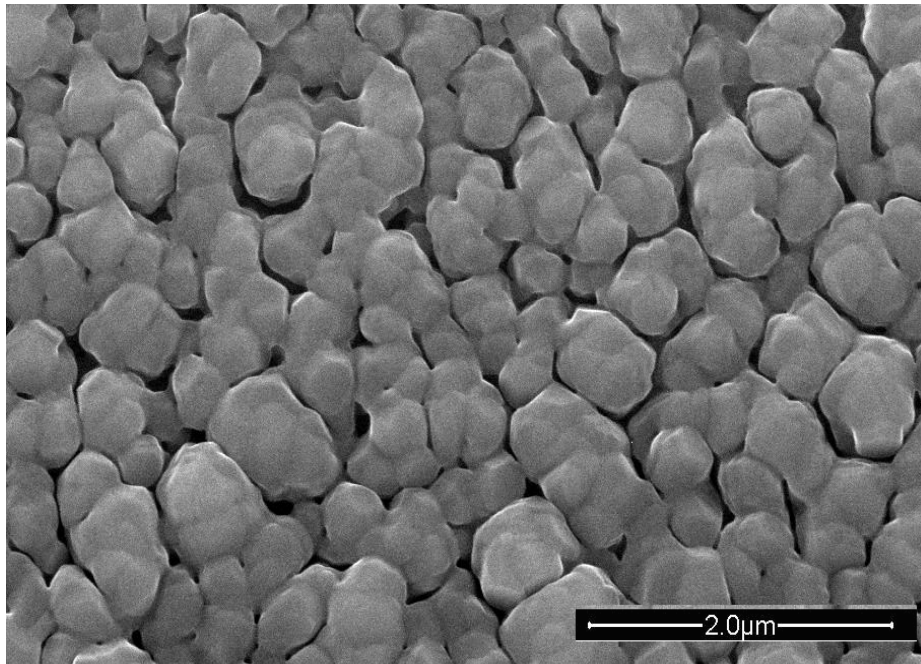


Abb. 5.1.d: ESEM-Aufnahme bei $T = 208\text{ K}$ und $p = 3\text{ mbar}$.

Die beobachtete Oberfläche in Abbildung 5.1.d zeigt eine Veränderung in der Aufbaustruktur der Kristalle, wobei die hexagonale Anordnung langsam verloren geht.

Das Kristallgitter verliert bei dieser Temperatur seine Eigenschaften und die Gittergrenzen fangen an zu verschwinden, was eine Zusammenschrumpfen der Eisoberfläche bewirkt.

Abbildung 5.1.e zeigt die auf 223 K erwärmte Eisoberfläche.

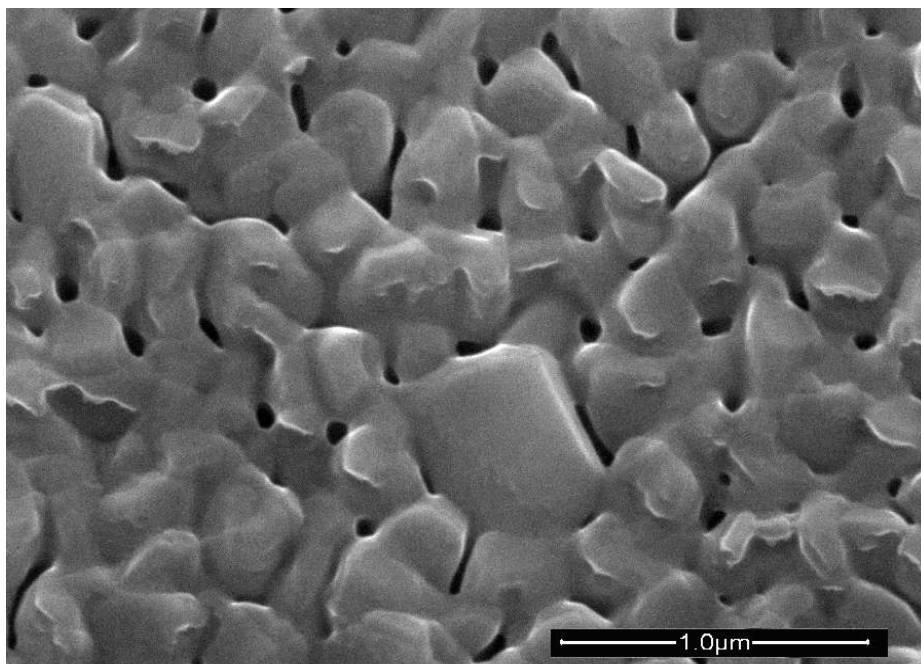


Abb. 5.1.e: ESEM-Aufnahme bei $T = 222\text{ K}$ und $p = 3\text{ mbar}$.

Beim Übergang von 208 auf 223 K beobachtet man eine schnelle Änderung in der Oberflächeneigenschaft der Eisschicht. Dabei geht die gesamte hexagonale Struktur verloren, die feste Oberfläche wird instabil und man beobachtet eine zunehmende Verflachung der Oberfläche. Die definierten Kristallgrenzen sind bei dieser Temperatur nicht mehr identifizierbar und die Körnergröße liegt unter 1 μm .

Oberhalb dieser Temperatur steigt der Druck in der Messkammer über den zulässigen Bereich und die Oberfläche lässt sich nicht mehr mit dem ESEM-Detektor verfolgen.

Die in diesem Kapitel dargestellten Aufnahmen der Eisoberfläche mit der ESEM-Technik zeigen eine klare Charakterisierung der Eigenschaften von Eisoberflächen und ermöglichen eine Aussage über die Eistransformation, die in Abhängigkeit der Temperatur stattfindet. Hierbei wurde die Kristallgröße in Abhängigkeit der Temperatur und Struktur gemessen. Die genaueren Interpretationen dieser Ergebnisse werden in Kapitel 6 erörtert.

5.2 Wechselwirkung von Essigsäure und Ameisensäure mit Eisoberflächen

Ein Vorhaben dieser Arbeit ist die explizite Aufklärung der Wechselwirkung von Essigsäure und Ameisensäure mit Eisoberflächen. Zwar haben sich viele Arbeitsgruppen mit diesem Thema beschäftigt, aber noch keine eindeutigen und zufrieden stellenden Antworten auf die einleitend diskutierten Fragestellungen gegeben.

In der Literatur findet man eine große Diskrepanz bei der Behandlung dieses Themas, vor allem bei der Untersuchung der Veränderung des Monomer/Dimerverhältnisses in Abhängigkeit der Temperatur und des Partialdruckes beider Säuren bei der Adsorption. Bisher sind die Anteile des Monomer-Dimer-Verhältnisses der Substanzen entweder unvollständig berechnet, falsch interpretiert oder gar nicht beachtet. Es resultierten deshalb abweichende Werte für die Adsorptionseenthalpien, die in einer breiten Spanne zwischen -30 und -70 [kJ·mol⁻¹] liegen. Die experimentell durchgeführten Messungen auf diesem Gebiet beschränken sich auf kleine Konzentrations- bzw. Temperaturbereiche, was eine Untersuchung der Transportvorgänge in die Bulkphase nicht ermöglicht. Die in dieser Arbeit ausgewählten Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 188 und 228 K und bei Konzentrationen von 10¹⁰ bis 10¹³ [cm⁻³] durchgeführt.

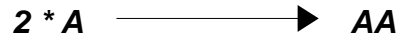
5.2.1 Monomer- Dimer-Verhältnis von Essigsäure

Wie einleitend beschrieben, kommt Essigsäure in der Gasphase in zwei unterschiedlichen Formen vor: Dimere und Monomere. Eine ausführliche Untersuchung des Essigsäure-Verhaltens erfordert eine explizite Aufklärung des Monomer-Dimer-Verhältnisses auf die physikalischen Prozesse bei der Wechselwirkung mit der Eisoberfläche. Diesbezüglich wurde das Monomeren-Dimeren-Verhältnis der in den Stömungsreaktor eingeleiteten Essigsäure bei den jeweiligen Konzentrationen und Temperaturen mit den folgenden Formeln berechnet:

$$K_{AA} = \frac{x_{AA} \cdot p^{\circ}}{x_A^2 \cdot p_{\text{part}}}$$

$$\ln(K_{AA}) = -19,1001 + \frac{7923,7}{T} \quad [\text{Büttner, R. 1983}]$$

wobei K_{AA} die Gleichgewichtskonstante der folgenden Reaktion darstellt:



Der Atmosphärendruck ist mit p^0 und der Partialdruck mit p_{part} gegeben.

Die Abhängigkeit der monomeren bzw. dimeren Form der Essigsäure mit der Konzentration und Temperatur wird mit Abbildung 5.2.1.a gezeigt, wobei der Konzentrations- und Temperaturbereich, der experimentell verfolgt wurde, mit den farbig schraffierten Kästchen markiert ist.

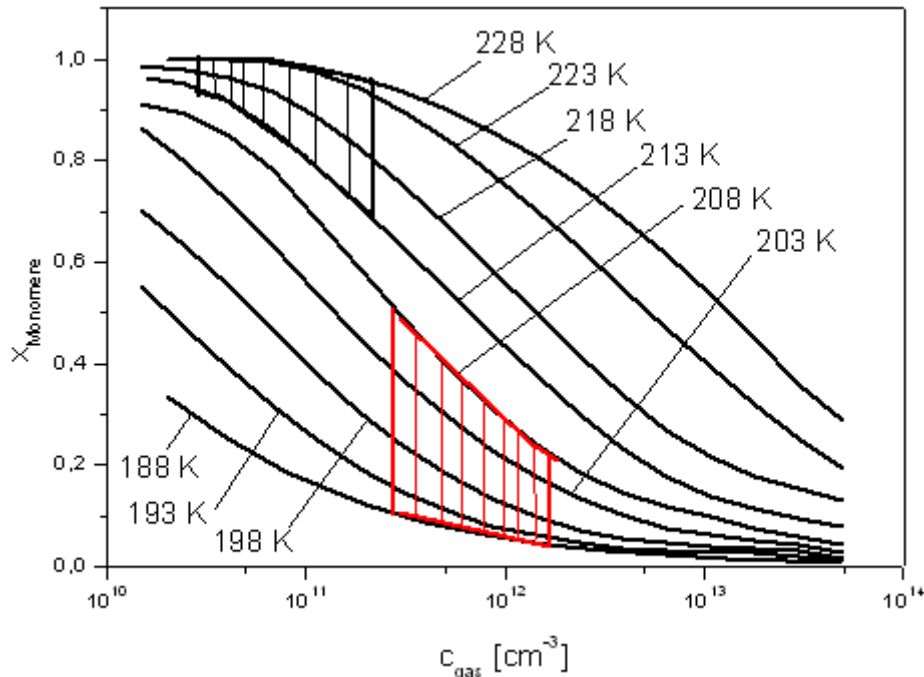


Abb. 5.2.1.a: Anteil der monomeren Essigsäure in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperaturen.

Zur Durchführung der geplanten Messungen, die dem Aufklären des Verhaltens dimerer-monomerer Essigsäure bei der Adsorption an der Oberfläche dienen, wurden zwei getrennte Konzentrations- und Temperaturbereiche ausgewählt. Die zugeordneten Bereiche ermöglichen in etwa das Trennen von monomerer und dimerer Essigsäure, sodass für jede vorliegende Form die Wechselwirkung mit der Eisoberfläche unabhängig untersucht wird. Für die monomere Essigsäure ist eine Konzentration von $5 \cdot 10^{10}$ bis $3 \cdot 10^{11}$ $[\text{cm}^{-3}]$ bei Temperaturen zwischen 213 und 228 K zu wählen, wobei die Substanz zwischen 70 und 95% in monomerer Form vorliegt. Der Bereich ist in Abbildung 5.2.1.a in Schwarz gekennzeichnet. Der untersuchte Temperaturbereich zwischen 188 und 208 K bei Konzentrationen zwischen $3 \cdot 10^{11}$ und $2 \cdot 10^{12}$ $[\text{cm}^{-3}]$ erlaubt die experimentelle Beobachtung der Wechselwirkung der 60 bis 90%iger dimeren Essigsäure. Dieser Bereich ist mit Rot schraffiert.

5.2.2 Monomer- Dimer-Verhältnis von Ameisensäure

In einem Konzentrationsbereich zwischen $5 \cdot 10^{10}$ und $2 \cdot 10^{13} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ und bei Temperaturen zwischen 188 und 223 K wurde die gasförmige Ameisensäure auf die im Strömungsreaktor frisch hergestellten Eisschicht geleitet und mit einem Massenspektrometer die Gasphasenkonzentration bestimmt. In dieser breiten Konzentrations-Temperaturspanne befinden sich die gasförmige Ameisensäure in der dimeren bzw. monomeren Form. Eine genaue Untersuchung des Adsorptionsverhaltens von Ameisensäure auf Eisoberfläche erfordert eine explizite Berechnung des Monomer-Dimer-Verhältnisses.

Die Ermittlung des dimeren und monomeren Anteils von gasförmiger Ameisensäure in Abhängigkeit der Temperatur und Konzentration wird, wie bei Essigsäure, nach Büttner berechnet. Die Gleichgewichtskonstante K_{AA} der Umwandlung monomerer Ameisensäure in die dimere Form wird wie folgt ermittelt:

$$\ln(K_{AA}) = -18,0763 + \frac{7130,9}{T}$$

Das Monomer-Dimer-Verhältnis in Abhängigkeit zur Konzentration und Temperatur ist in Abbildung 5.2.2.a dargestellt.

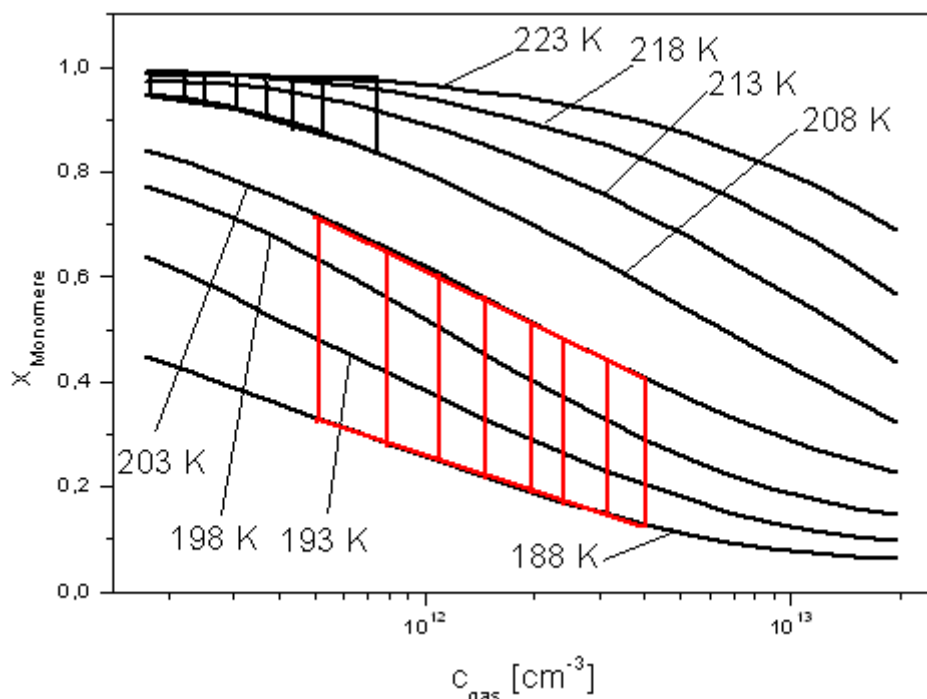


Abb. 5.2.2.a: Anteil der monomeren Ameisensäure in Abhängigkeit der Konzentration für verschiedene Temperatur.

Die in der Abbildung 5.2.2.a schwarz markierte Fläche kennzeichnet den Messbereich mit dem größten Anteil monomerer Ameisensäure. Unter diesen Bedingungen, bei dem die Temperatur zwischen 208 und 223 K variiert und die Konzentration zwischen $1 \cdot 10^{11}$ und $8 \cdot 10^{11} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ ausgewählt wird, kommt die Ameisensäure im Reaktor zwischen 85 und 98% in monomerer Form vor.

Die rot schraffierte Fläche in Abbildung 5.2.2.a markiert den Untersuchungsbereich der dimeren Ameisensäure. In diesem Messbereich wird die Temperatur zwischen 188 und 203 K und die Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{11}$ und $6 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ eingestellt. Der Anteil dimerer Ameisensäure in den ausgewählten Messreihen beträgt bis zu 90%.

Die in den beiden Bereichen durchgeführten Messungen werden zunächst nach der Langmuir-Theorie, die im Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde, ausgewertet.

Thermodynamisch wird die Adsorptionsenthalpie der monomeren und dimeren Ameisensäure ermittelt. Kinetisch werden die Geschwindigkeitskonstanten der Desorption und Adsorption numerisch angepasst und aus der Temperaturabhängigkeit die benötigte Desorptionsenergie ermittelt, wie im nächsten Kapitel dargestellt wird.

5.2.3 Thermodynamische Auswertung mit Hilfe der Langmuir-Isothermen

5.2.3.1 Monomere Essigsäure

Die Messungen der monomeren Form der Essigsäure wurden bei Konzentrationen zwischen $5 \cdot 10^{10}$ und $2 \cdot 10^{11}$ mit der Langmuir-Isotherme ausgewertet. Die Auftragung der Anzahl der adsorbierten Moleküle in Abhängigkeit der Gasphasenkonzentration ergibt einen Verlauf, der in der Abbildung 5.2.3.1.a dargestellt ist.

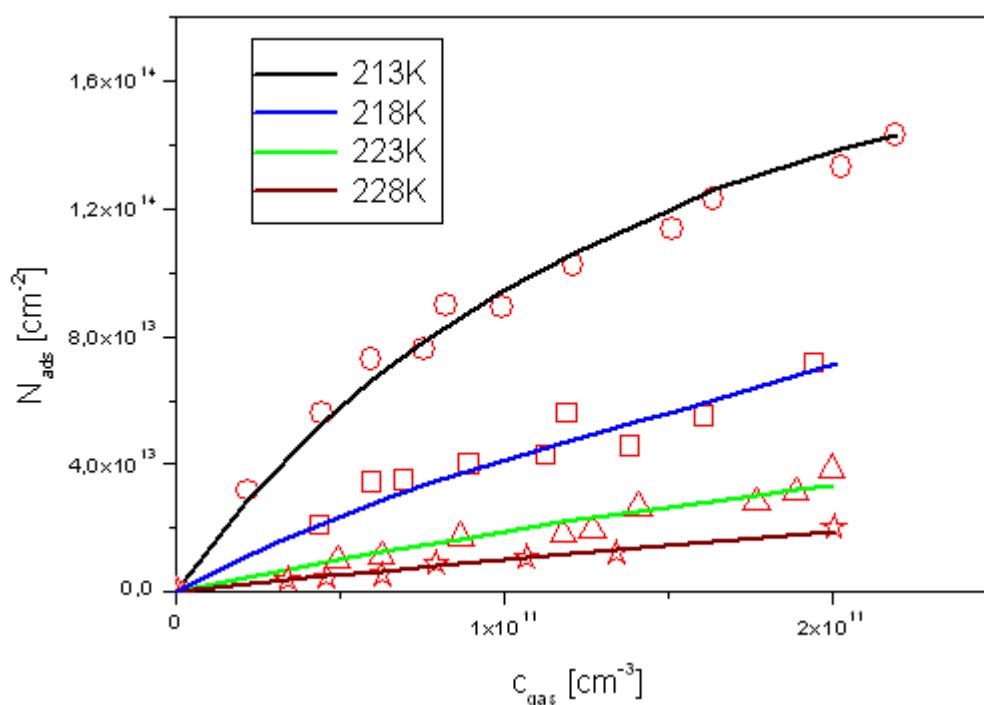


Abb. 5.2.3.1.a: Darstellung der Langmuir-Isothermen für monomere Essigsäure im Temperaturbereich 213-228 K.

Aus den angepassten Langmuir-Isothermen lassen sich die numerischen Werte für die Langmuir-Konstanten K_L sowie die maximale Oberflächenbelegung für die unterschiedlichen Temperaturen ermitteln. Die Werte der Langmuir-Konstanten dienen der Ermittlung der Adsorptionseenthalpie von monomerer Essigsäure auf Eis.

Im Anhang sind die ermittelten K_L -Werte unter dem Abschnitt 9.1 zusammengefasst. Die maximale Oberflächenbelegung bei der Adsorption monomerer Essigsäure auf Eis beträgt $3 \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$.

5.2.3.2 Dimere Essigsäure

Für die Messung der Adsorption dimerer Essigsäure wird ein Temperaturbereich zwischen 188 und 208 K ausgewählt, wobei die Konzentration zwischen 10^{11} und 10^{12} cm^{-3} variiert wird. Die angepassten Langmuir-Isothermen sind in Abbildung 5.2.3.2.a eingezeichnet.

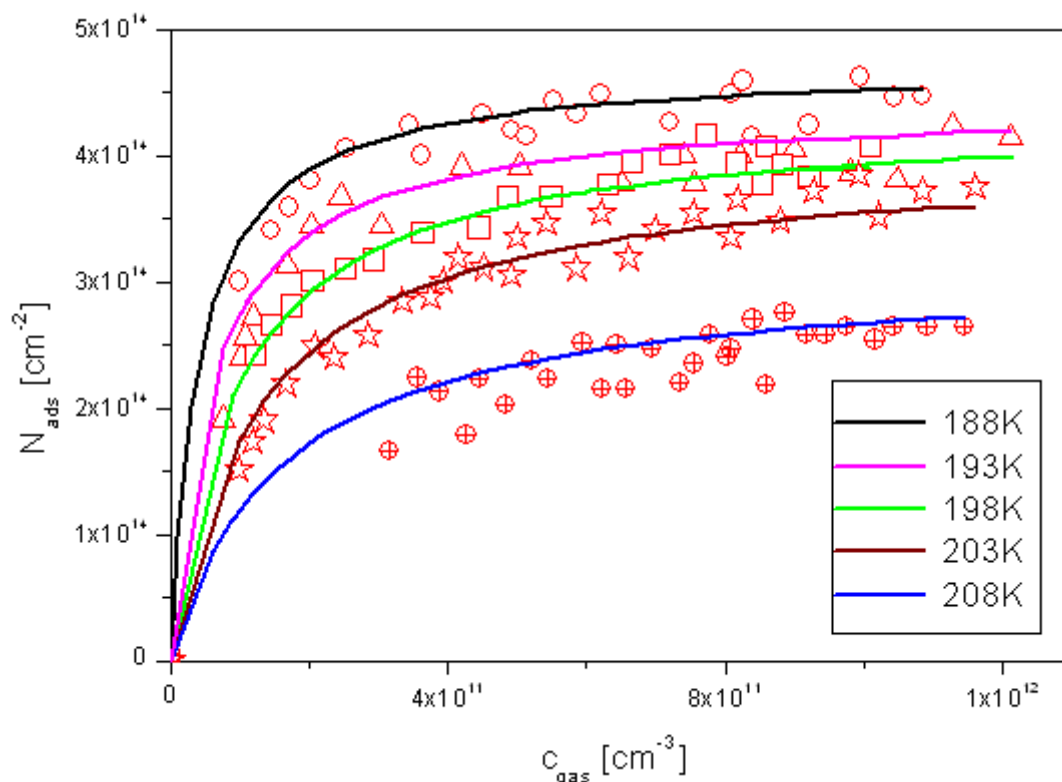


Abb. 5.2.3.2.a: Darstellung der Langmuir-Isothermen für dimere Essigsäure im Temperaturbereich 188-208 K.

Die Werte der Langmuir-Konstanten befinden sich im Anhang unter Abschnitt 9.2, wobei die maximale Oberflächenbelegung $c_{s,max}$ einen Wert von $4 \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}]$ hat.

Die Temperaturabhängigkeit von K_L ist durch die folgende Formel gegeben

$$K_L = e^{\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}}$$

Eine Auftragung von $\ln(K_L)$ gegen die inverse Temperatur ergibt eine Gerade, deren Steigung die Berechnung der Adsorptionsenthalpie ermöglicht.

5.2.3.3 Ermittlung der Adsorptionsenthalpie von Essigsäure

Dimere und monomere Essigsäure zeigen eine unterschiedliche Adsorptionsenthalpie auf Eisoberflächen. Es ergeben sich zwei Abhängigkeitsgeraden der Langmuir-Konstanten gegenüber der Temperatur. Aus den numerisch ermittelten K_L -Werte wird der Logarithmus gebildet und gegen die inverse Temperatur aufgetragen. Die Ergebnisse sind im Anhang im Abschnitt 9.3 in tabellarischer Form aufgeführt.

Die Auftragung von $\ln(K_L)$ gegen $1/T$ ist in der Abbildung 5.2.3.3.a dargestellt. Aus der Steigung der beiden Geraden wurde die Adsorptionsenthalpie an der Eisoberfläche für die dimeren bzw. monomeren Form der Essigsäure ermittelt.

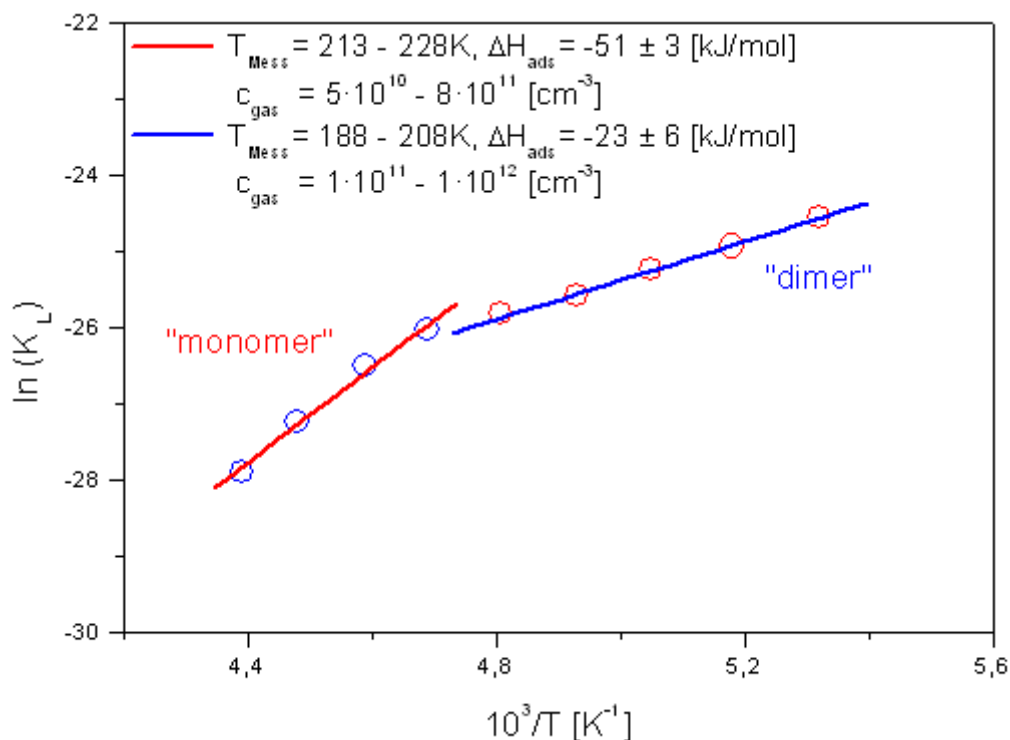


Abb. 5.2.3.3.a: Van t'Hoff-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpien der monomeren bzw. dimeren Essigsäure.

Die rote Linie kennzeichnet den nahezu linearen Verlauf der Auftragung von $\ln(K_L)$ gegenüber der inversen Temperatur der adsorbierten monomeren Essigsäure-Moleküle an Eisoberfläche. Die blaue Gerade gilt für die Dimeren. Durch die Multiplikation der Geradensteigung mit der allgemeinen Gaskonstante ergibt sich ein Wert für die Adsorptionsenthalpie der dimeren Essigsäure von $-23 \pm 6 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$ und für die Monomeren von $-51 \pm 3 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$.

5.2.3.4 Langmuir-Verhalten dimerer bzw. monomerer Ameisensäure

Die Untersuchung des Verhaltens monomerer Ameisensäure bei der Adsorption auf Eis und nachfolgender Desorption in die Gasphase wird in diesem Kapitel thermodynamisch nach Langmuir beschrieben. Die Auftragung der Gasphasenkonzentration monomerer Ameisensäure gegen die Anzahl der adsorbierten Teilchen ist für die Temperaturen 208, 213, 218 und 223 K in Abbildung 5.2.3.4.a dargestellt.

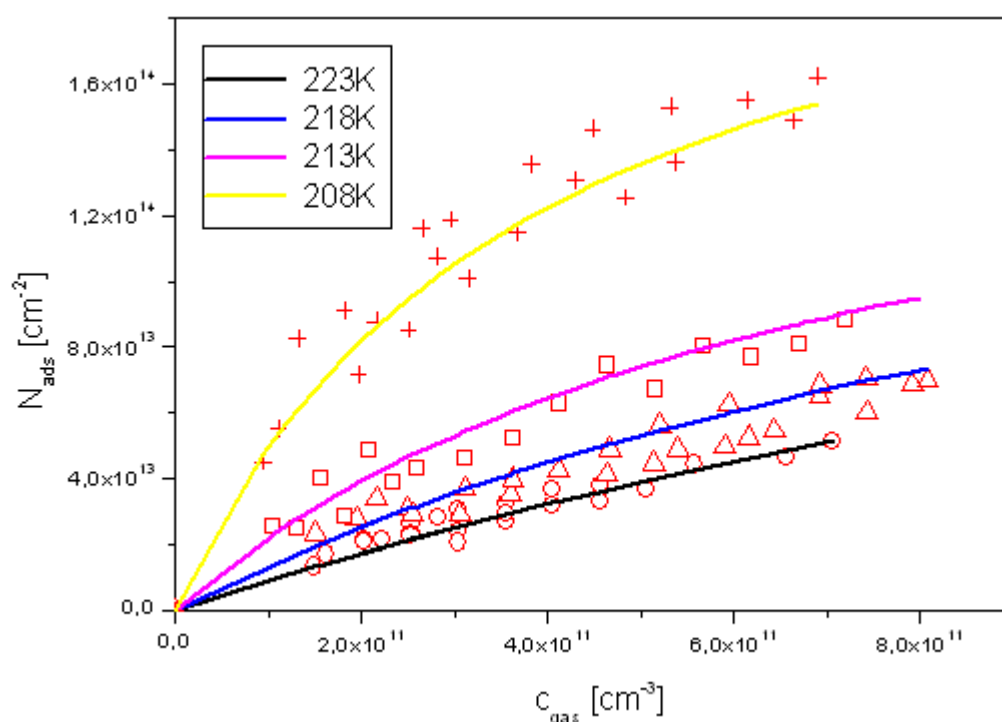


Abb. 5.2.3.4.a: Langmuir-Darstellung der Adsorption monomerer Ameisensäure im Temperaturbereich 208-223 K.

Durch die Anpassung des Langmuir-Verlaufs der in Abbildung 5.3.2.a dargestellten Kurven ergibt sich für die maximale Oberflächenbelegung einen Wert von $(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$ [cm⁻²]. Die gefundenen Werte der Langmuir-Konstanten K_L in Abhängigkeit der Temperatur sind in Tabelle 9.4 im Anhang aufgeführt.

Der Verlauf der Langmuir-Isotherme für die Adsorption von dimerer Ameisensäure auf Eis wird bei tieferen Temperaturen beobachtet. Die Darstellung der jeweiligen Kurven ist in Abbildung 5.2.3.4.b graphisch aufgetragen.

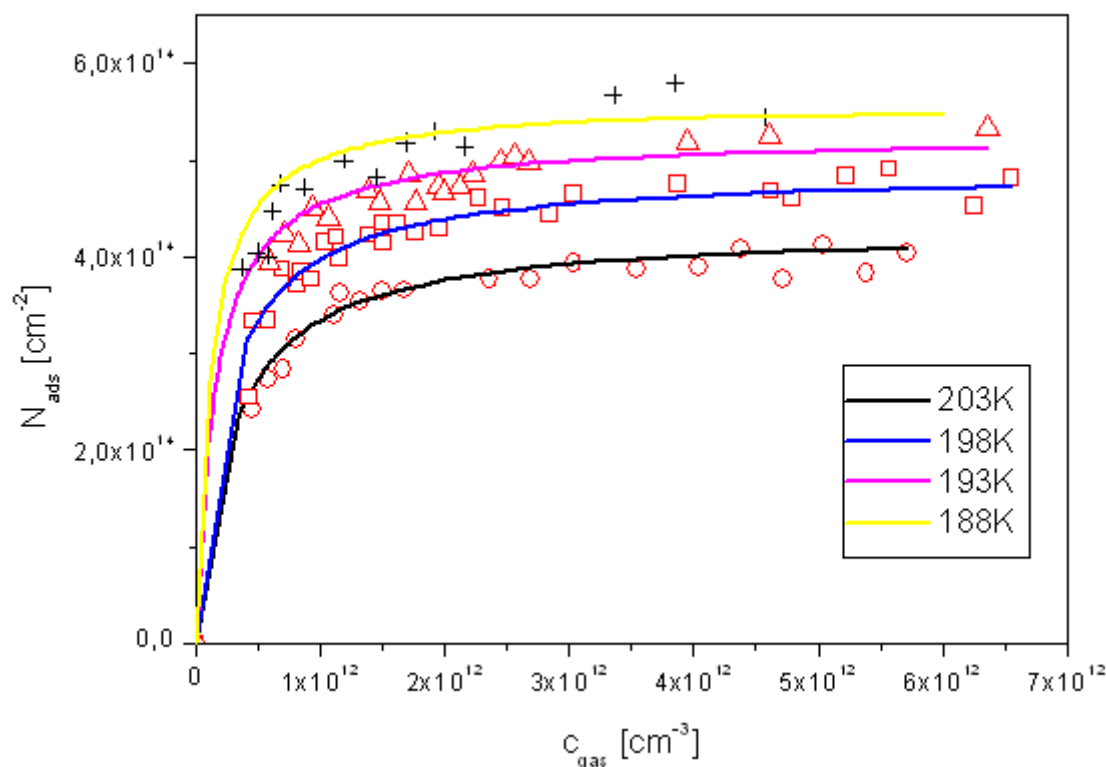


Abb. 5.2.3.4.b: Langmuir-Darstellung der Adsorption dimerer Ameisensäure im Temperaturbereich 188-203 K.

Abbildung 5.2.3.4.b zeigt die Langmuir-Kurven für die Untersuchung der Adsorption von dimerer Ameisensäure auf Eis. Diese wurden für die Temperaturen 188, 193, 198 und 203 K und bei einer Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{11}$ und $6 \cdot 10^{12}$ $[\text{cm}^{-3}]$ durchgeführt. Dabei beträgt die maximale Oberflächenbelegung $c_{s,\text{max}}$ $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{14}$ $[\text{cm}^{-2}]$. Die gefundenen Werte der Langmuir-Konstanten sind in Anhang in Tabelle 9.4 zusammengefasst.

Durch die Ermittlung der Langmuir-Konstanten der Adsorption monomerer und dimerer Ameisensäure auf Eisoberflächen wird es möglich, die Adsorptionseenthalpie der beiden Formen der Säure zu berechnen. Aus den berechneten K_L -Werten resultiert aus der logarithmischen Auftragung gegen die inverse Temperatur eine Gerade. Die Auftragung ist in Abbildung 5.2.3.4.c für die Monomeren und Dimeren dargestellt.

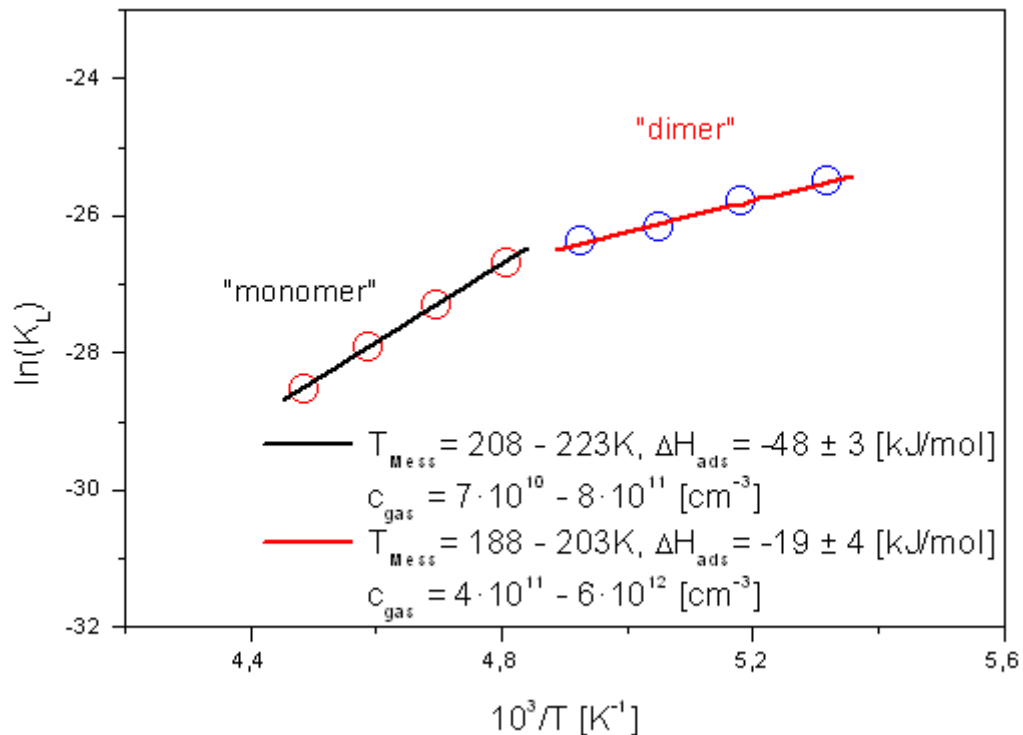


Abb. 5.2.3.4.c: Van t'Hoff-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpien monomerer und dimerer Ameisensäure.

Mit der allgemeinen Gaskonstante werden die Steigungen der beiden Geraden multipliziert, und es resultieren die Adsorptionseenthalpien der monomeren sowie dimeren Ameisensäure auf Eis.

In einem Messbereich zwischen 208 und 223 K beträgt die Adsorptionseenthalpie $\Delta H_{ads,mon} -48 \pm 3$ [kJ·mol⁻¹]. Für die Dimeren in einem Temperaturintervall zwischen 188 und 203 K findet man eine Adsorptionseenthalpie von -19 ± 4 [kJ·mol⁻¹]. Diese nach Langmuir ausgewerteten Ergebnisse, mit einer Energiedifferenz von 30 [kJ·mol⁻¹], deuten auf unterschiedliche Stabilität der Adsorption zwischen dimerer und monomerer Ameisensäure hin.

Diese Betrachtung führt zur Anwendung einer weiteren verfügbaren Auswertungsmethode, um die Kondensation oder Mehrlagenadsorption auszuschließen. Für diesen Zweck wird die BET-Isotherme angewendet. Mit dieser Isotherme werden die mit Langmuir ausgewerteten Messungen erneut ausgewertet und mit den Langmuir-Kurven verglichen. Ferner bietet die BET-Theorie die Möglichkeit der Berechnung der Adsorptionseenthalpie für jede einzelne Temperatur.

5.2.4 Thermodynamische Auswertung unter Anwendung der BET-Isotherme

Die Wechselwirkung der dimeren Form von Essigsäure (Picaud et al., 2005) auf Eisoberflächen wurde bereits im Jahre 2005 untersucht. Hierbei wurden die Untersuchungen im Strömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 193 und 223 K durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden mit der BET-Isotherme analysiert und daraus Rückschlüsse auf die Adsorptionseenthalpie für jede einzelne Temperatur gezogen. Diesbezüglich werden in dieser Arbeit die bisherigen mit der Langmuir-Isotherme ausgewerteten Messungen zusätzlich mit der BET-Isotherme analysiert und die festgestellten Ergebnisse der Adsorptionseenthalpie in Abhängigkeit der monomeren-dimeren Anteile miteinander verglichen.

5.2.4.1 Monomere Essigsäure

Die mit der Langmuir-Theorie analysierten Messergebnisse der Wechselwirkung monomerer Essigsäure mit Eisoberflächen werden in diesem Abschnitt durch Anwendung der BET-Isotherme nochmals ausgewertet. Die im Kapitel 4.3.1.2 beschriebene BET-Isotherme im Konzentrationsbereich der nachfolgenden Messungen zeigt eine Monolagen-Adsorption von Essigsäure auf Eis, was einem annähernden Verlauf der Langmuir-Isotherme ähnelt.

Durch die Anpassung der BET-Konstanten für die unterschiedlichen Temperaturen und das Einsetzen in die im Kapitel 4.3.1.2 beschriebene Formel der BET-Theorie ergibt sich die BET-Isotherme. Hierbei werden die Messbereiche für Monomere und Dimere unterteilt, um den direkten Vergleich mit der vorherigen Messung zu ermöglichen.

Bei einem Temperaturbereich zwischen 213 und 228 K und einer Konzentration zwischen 10^{10} und 10^{11} [cm⁻³] befindet sich der größte Anteil monomerer Essigsäure. In der Abbildung 5.2.4.1.a ist die Gasphasenkonzentration von Essigsäure gegen die berechneten Anzahl der adsorbierten Moleküle aufgetragen und die BET-Isothermen für den monomeren Bereich dargestellt. Die maximale Oberflächenbelegung $c_{s,max}$ beträgt $3 \cdot 10^{14}$ [cm⁻²] und die angepassten BET-Konstanten sind im Anhang unter dem Abschnitt 9.6 tabellarisch aufgeführt.

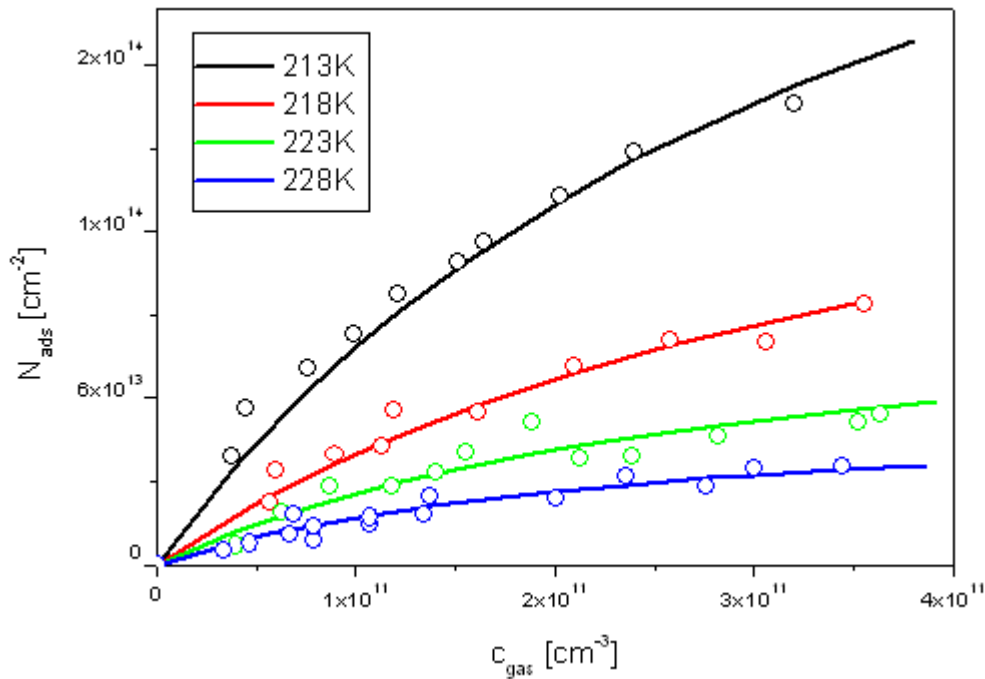


Abb. 5.2.4.1.a: Darstellung der BET-Isothermen für monomere Essigsäure im Temperaturbereich 213-228 K.

Abbildung 5.2.3.1.a zeigt den Verlauf der BET-Isotherme für monomere Essigsäure, die dem Langmuir-Verlauf sehr ähnelt. Der Vergleich beider Isothermen ist in Abbildung 5.2.4.1.b dargestellt.

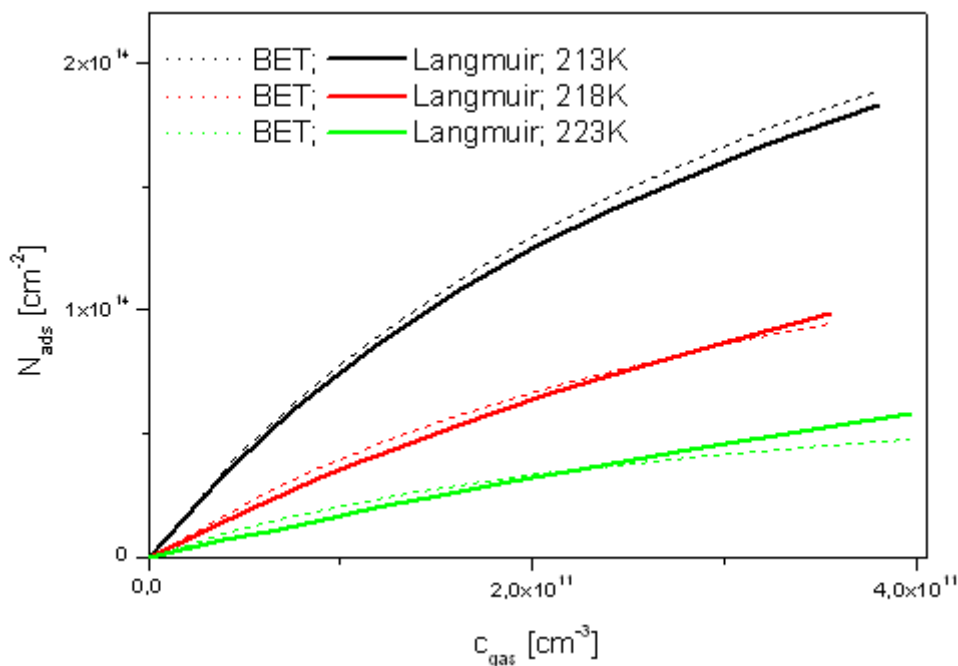


Abb. 5.2.4.1.b: Vergleich von BET- und Langmuir-Isothermen für monomere Essigsäure im Temperaturbereich 213-228 K.

Die unter den gleichen Bedingungen von Konzentration und Temperatur ermittelten Isothermen sind in Abbildung 5.2.4.1.b dargestellt. Dabei wird beobachtet, dass die beiden Isothermen nahezu überlappend verlaufen, was bei der Wechselwirkung von monomerer Essigsäure mit Eis eine Mehrlagenadsorption eindeutig ausschließt.

5.2.4.2 Dimere Essigsäure

Im Fall der Adsorption dimerer Essigsäure kann eine Mehrlagenadsorption ebenfalls ausgeschlossen werden. Die für die dimere Essigsäure angepassten BET-Konstanten, bei Konzentrationen zwischen 10^{11} und 10^{12} $[\text{cm}^{-3}]$ und Temperaturen zwischen 188 und 208 K, sind in Tabelle 9.7 im Anhang zusammengefasst. Die dabei ermittelte maximale Oberflächenbelegung beträgt $8 \cdot 10^{14}$ $[\text{cm}^{-2}]$. Die angepassten BET-Isothermen sind in Abbildung 5.2.4.2.a dargestellt.

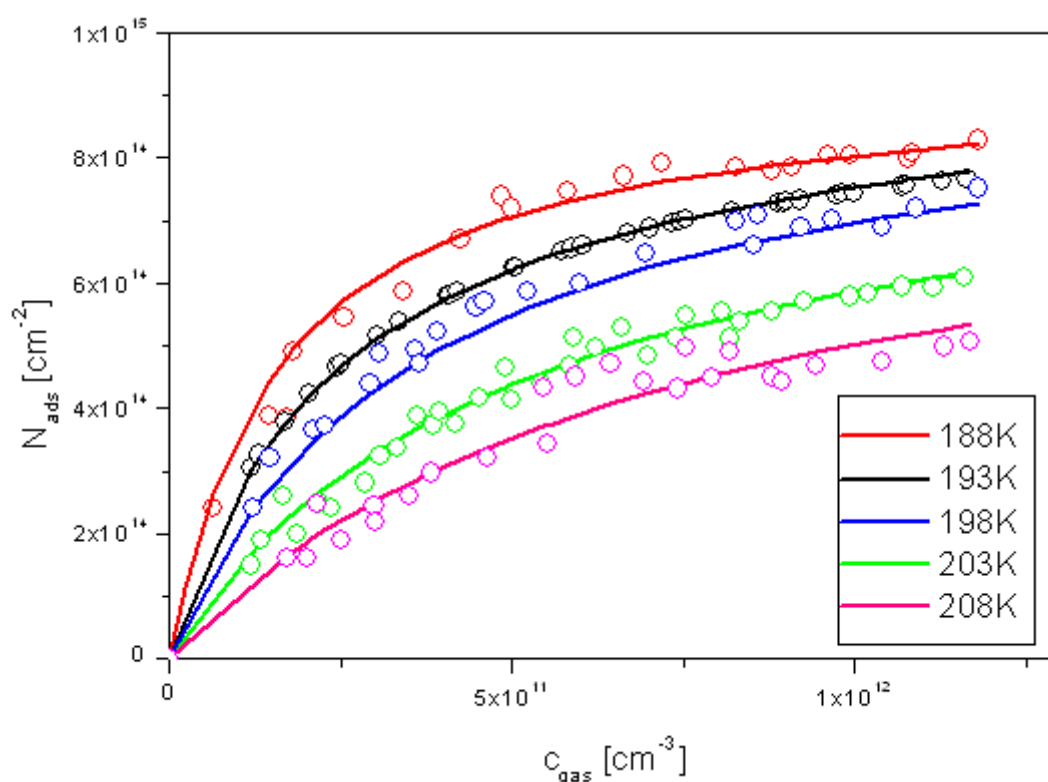


Abb. 5.2.4.2.a: Darstellung der BET-Isothermen für dimere Essigsäure im Temperaturbereich 188-208 K.

Ähnlich wie bei den Langmuir-Isothermen für dimere Essigsäure zeigt Abbildung 5.2.4.2.a bei tiefen Temperaturen den Verlauf einer Monolayer-Adsorption, wobei ebenfalls keine Mehrschichtenadsorption vorhanden ist. Der Vergleich mit den Langmuir-Isotherme ist in Abbildung 5.2.4.2.b gezeigt.

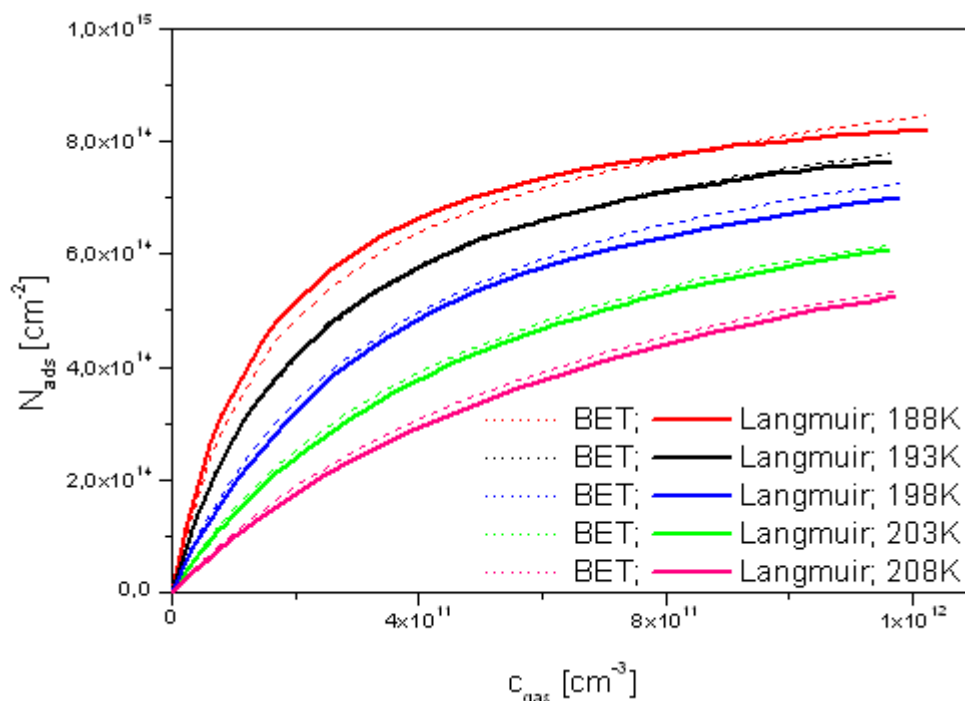


Abb. 5.2.4.2.b: Vergleich von BET- und Langmuir-Isothermen für dimere Essigsäure im Temperaturbereich 188-208 K.

Der in Abbildung 5.2.4.2.b dargestellte Verlauf der Langmuir- und BET-Isothermen ist nahezu ähnlich. Im Bereich des Auftretens dimerer Essigsäure in der Gasphase ist keine Mehrlagenadsorption ersichtlich.

Aus den gefundenen Werten der BET-Konstanten und der Verdampfungsenthalpie von Essigsäure werden für die jeweiligen Temperaturen die Adsorptionseenthalpien mit der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta H_{\text{ads}}(T) = -RT \ln(K_{\text{BET}}) + \Delta H_{\text{verd}}(T)$$

Dabei ist K_{BET} die ermittelte BET-Konstante und ΔH_{verd} die Verdampfungsenthalpie von Essigsäure. Die mit BET-Isothermen ermittelten Ergebnisse für die temperaturabhängigen Adsorptionseenthalpien der monomeren bzw. dimeren Essigsäure und der dazu gehörige prozentualen monomeren Anteile sind in Tabelle 5.2.4.2.a zusammengefasst.

T [K]	x_{mon} %	ΔH_{ads} [kJ·mol ⁻¹]
188	10-15	-26
193	15-20	-28
198	20-30	-29
203	30-35	-32
208	35-40	-33
213	55-60	-36
218	70-75	-39
223	75-80	-44
228	85-95	-47

Tab. 5.2.4.2.a: Abhängigkeit der Adsorptionseenthalpie von Monomerenanteil in der Gasphase.

Anhand dieser Tabelle beobachtet man eine Zunahme der Adsorptionseenthalpie mit steigender Temperatur und dem daraus zunehmenden Anteil der monomeren Essigsäure-Moleküle. Diese Beobachtung ist in Abbildung 5.2.4.2.c graphisch dargestellt.

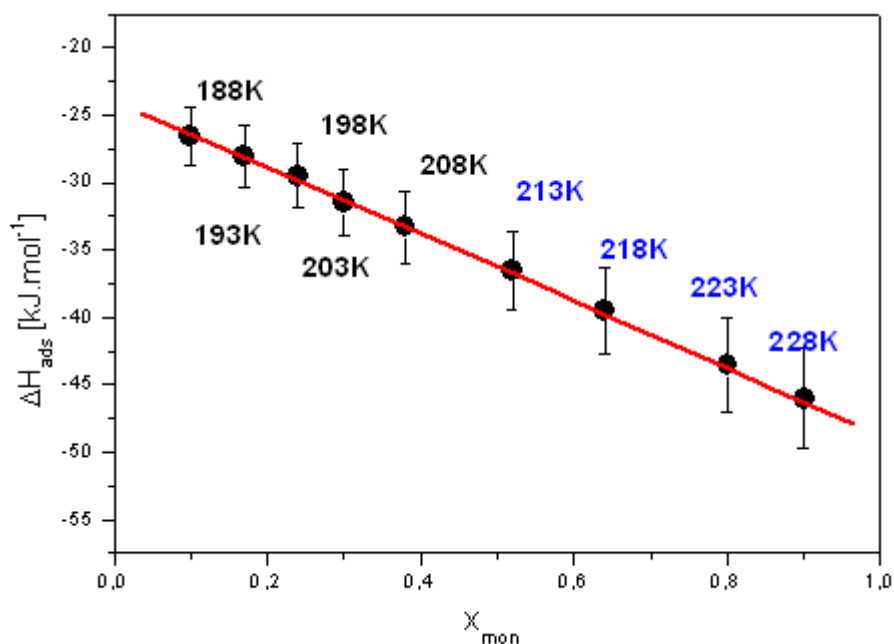


Abb. 5.2.4.2.c: Adsorptionseenthalpien von Essigsäure in Abhängigkeit des Monomerenanteils und für verschiedene Temperaturen.

Die deutliche Zunahme der Adsorptionseenthalpie mit steigendem Monomerenanteil ergibt bei einer Extrapolation der linearen Gerade auf 100%ig monomere Essigsäure einen Wert von ΔH_{ads} in Höhe von -51 [kJ·mol⁻¹] mit einem Fehlerintervall von 2,5 [kJ·mol⁻¹]. Der entsprechende Wert für die Dimeren beträgt -23 [kJ·mol⁻¹].

5.2.4.3 BET-Verhalten monomerer bzw. dimerer Ameisensäure

Im Temperaturbereich zwischen 208 und 223 K und bei einer Konzentration zwischen $1 \cdot 10^{11}$ und $8 \cdot 10^{11}$ $[\text{cm}^{-3}]$ befindet sich der größte Anteil der Ameisensäure in monomerer Form. In der Abbildung 5.2.4.3.a sind die BET-Isothermen für den monomeren Bereich dargestellt. Die vergleichbaren Langmuir-Kurven sind zusammen mit den BET-Kurven in Abbildung 5.2.4.3.b gezeigt.

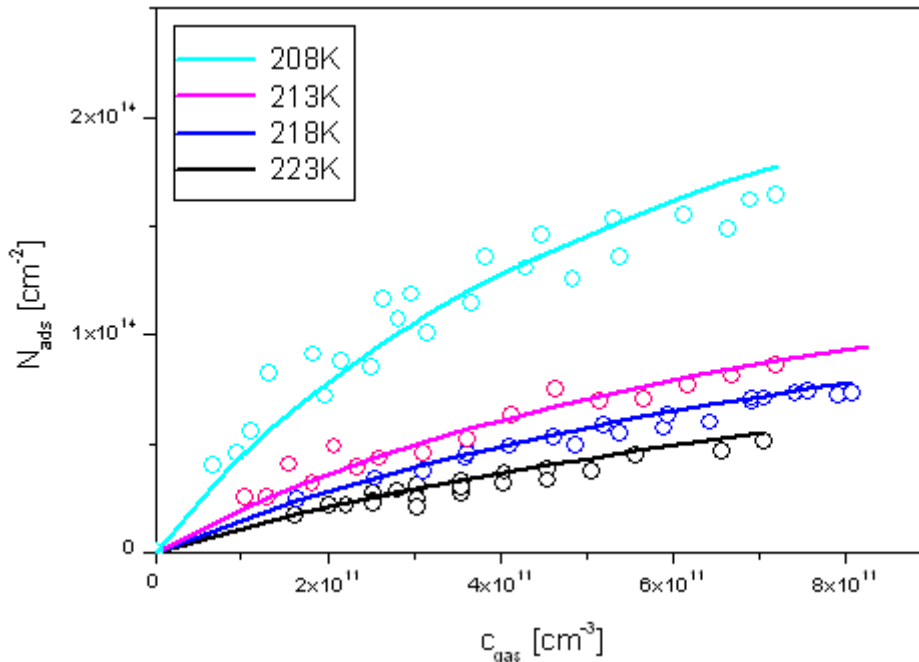


Abb. 5.2.4.3.a: Darstellung der BET-Isothermen für monomere Ameisensäure im Temperaturbereich 208-223 K.

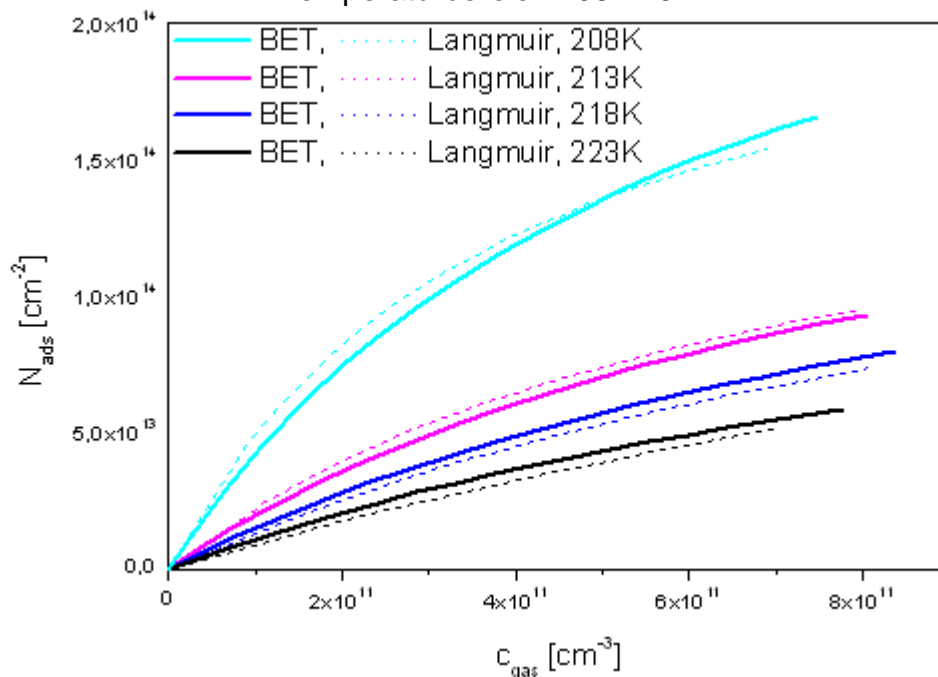


Abb. 5.2.4.3.b: Vergleich von BET- und Langmuir-Kurven für monomere Ameisensäure im Temperaturbereich 208-223 K.

Im Temperaturbereich zwischen 188 und 203 K und bei Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{11}$ und $4 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ liegt die Ameisensäure vorwiegend in dimerer Form vor. In der Abbildung 5.2.4.3.c sind die BET-Isothermen für den dimeren Bereich dargestellt. Die vergleichbaren Langmuir-Kurven sind zusammen mit den BET-Kurven in Abbildung 5.2.4.3.d gezeigt.

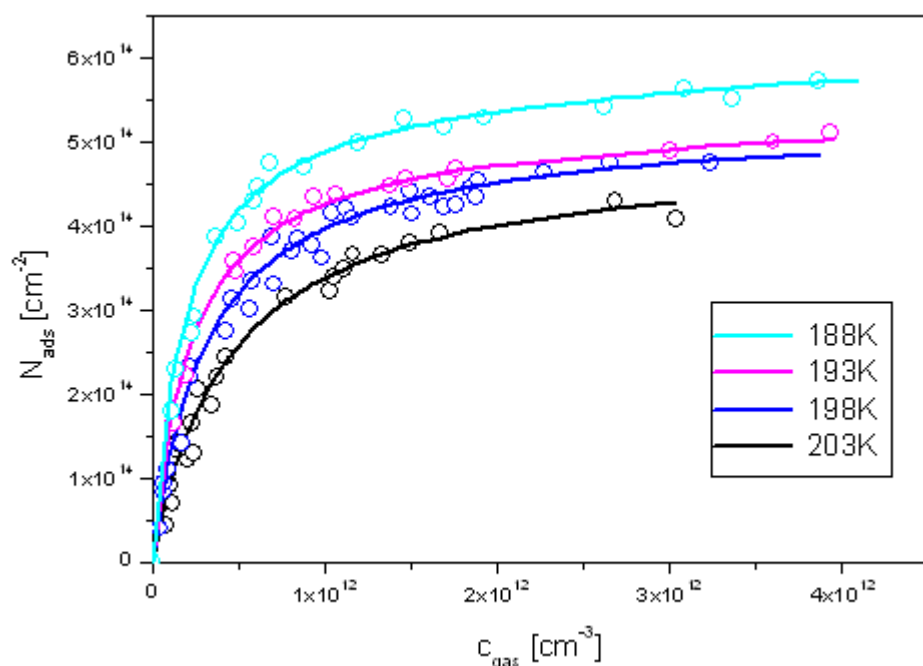


Abb. 5.2.4.3.c: Darstellung der BET-Isothermen für dimere Ameisensäure im Temperaturbereich 188-203 K.

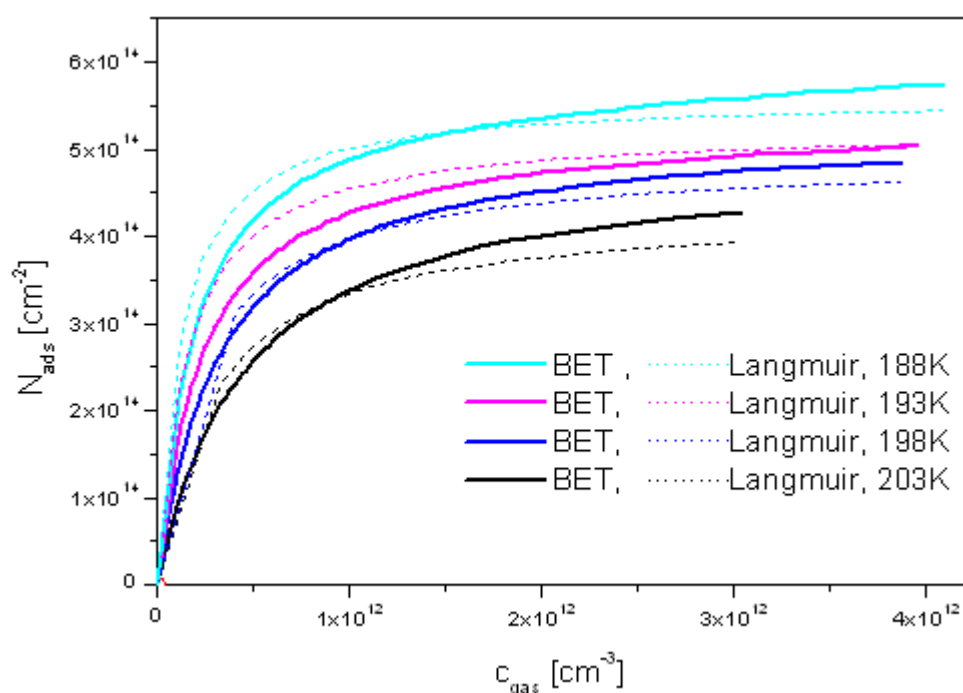


Abb. 5.2.4.3.d: Vergleich von BET- und Langmuir-Kurven für dimere Ameisensäure im Temperaturbereich 188-203 K.

Abbildung 5.2.4.3.a und b zeigen einen ähnlichen Verlauf der Langmuir- und BET-Isothermen für die Adsorption monomerer und dimerer Ameisensäure auf Eis. Diesbezüglich ist eine Mehrlagenadsorption in diesem Konzentrations- und Temperaturbereich ausgeschlossen. Dabei beträgt die maximale Oberflächenbelegung c_{\max} für die Monomere $(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ und $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$ für die Dimere.

Aus den angepassten BET-Konstanten wird mit der Verdampfungsenthalpie von Ameisensäure für jede Temperatur die Adsorptionseenthalpie berechnet. Die ermittelten Ergebnisse in Abhängigkeit des Anteils monomerer bzw. dimerer Ameisensäure sind in der Tabelle 5.2.4.3.a zusammengefasst.

T [K]	$K_{\text{(BET)}}$	$x_{\text{mon}} \%$	$\Delta H_{\text{ads}} \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$
188	450	15 - 25	-29 ± 5
193	800	20 - 30	-30 ± 5
198	1200	30 - 50	-32 ± 5
203	1700	40 - 65	-34 ± 5
208	2000	80 - 92	-36 ± 5
213	2750	90 - 95	-37 ± 5
218	3800	93 - 97	-42 ± 5
223	5500	95 - 98	-44 ± 5

Tab. 5.2.4.3.a: Temperaturabhängige Adsorptionseenthalpie von Ameisensäure.

Aus der Tabelle 5.2.4.3.a lässt sich erkennen, dass bei einem Temperaturanstieg der monomere Anteil von Ameisensäure steigt und dabei der Wert für die Adsorptionseenthalpie sich erhöht. Der höchste erreichte Anteil an Dimeren beträgt 85%, dabei beträgt die berechnete Adsorptionseenthalpie $-29 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$. Bei 223 K beträgt die ermittelte Adsorptionseenthalpie $-44 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$ und der monomere Anteil liegt zwischen 95 und 98 %. Eine Auftragung des monomeren Anteils gegen die Adsorptionseenthalpie ergibt eine Gerade, wobei es bei einer Extrapolation auf 100%-iger monomerer bzw. dimerer Ameisensäure die bei der Langmuir-Auswertung gefundenen Adsorptionseenthalpie-Werte wiedergegeben werden.

Die Abhängigkeit der Temperatur mit monomerer bzw. dimerer Ameisensäure und Adsorptionseenthalpie wird in Abbildung 5.2.4.3.e graphisch dargestellt.

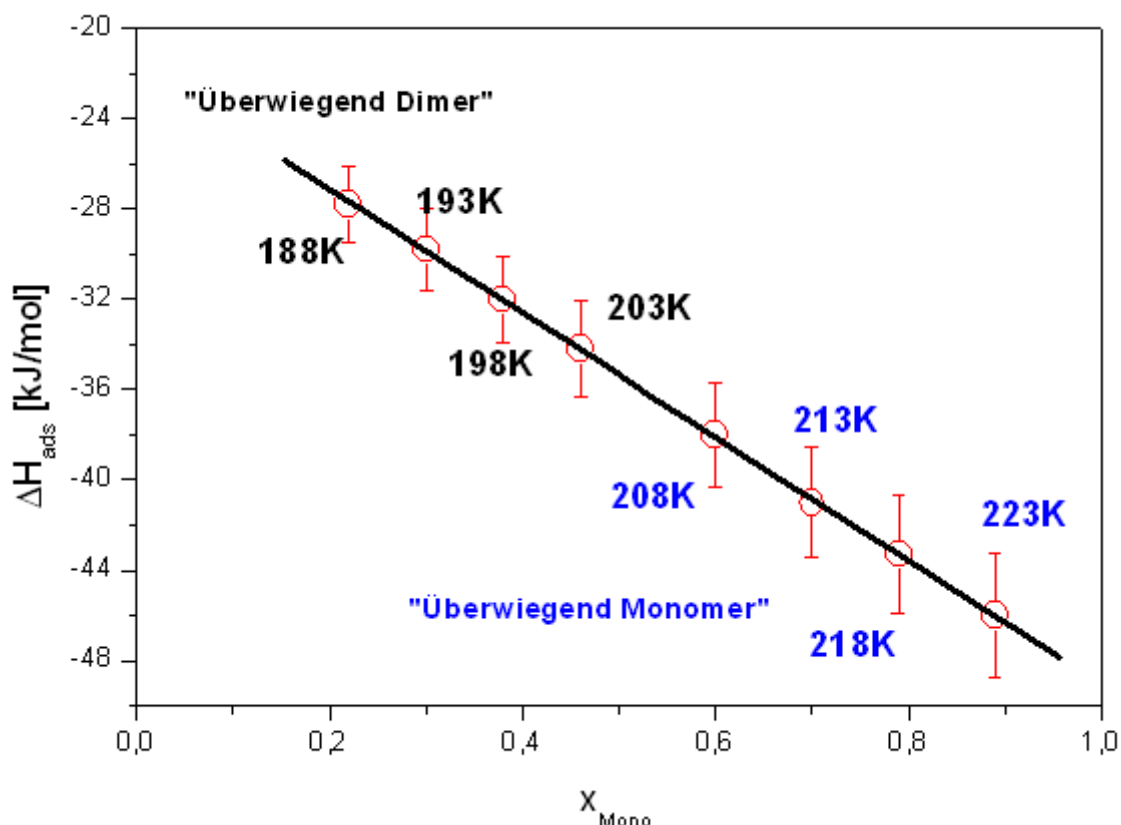


Abb. 5.2.4.3.e: Adsorptionseenthalpien von Ameisensäure in Abhängigkeit des Monomerenanteils und für verschiedene Temperaturen.

Die mit blau gekennzeichneten Temperaturen stellen die Messpunkte der monomeren Ameisensäure dar, wobei die mit schwarz dargestellten Temperaturen die überwiegend vorhandenen Dimere kennzeichnen. Die Extrapolation der dargestellten Gerade auf $x_{\text{Mono}}=1$ ergibt eine Adsorptionsenergie reiner Monomere von $-48,1 \pm 5$ [kJ·mol⁻¹]. Diese ist mit der ermittelten Energie nach Langmuir gut vergleichbar. Die Extrapolation auf $x_{\text{Mono}}=0$ ergibt für die Adsorptionseenthalpie reiner Dimere einen Wert von -22 ± 5 [kJ·mol⁻¹]. Die mit Langmuir ermittelte Adsorptionseenthalpie beträgt -19 [kJ·mol⁻¹] und liegt in guter Näherung mit der BET-Theorie gefundenen Adsorptionseenthalpie.

Die mit Langmuir- und BET-Isothermen berechneten Daten in diesem Kapitel beschreiben das thermodynamische Verhalten von Ameisensäure auf Eis und stellen eine gute Basis für die weiteren kinetischen Untersuchungen dar, die im nächsten Kapitel behandelt werden.

5.2.5 Kinetische Auswertung mit dem Langmuir-Modell

Das für die kinetischen Untersuchungen der Adsorption von Essigsäure und Ameisensäure auf Eisoberfläche angewendete Modell wurde im Kapitel 4.3.2 beschrieben. Dabei handelt sich um ein Programm, das durch die Anpassung der Messsignale bei unterschiedlichen Temperaturen die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_{ads} und Desorption k_{des} ermöglicht. Die genauen Formeln der Berechnung der beiden Konstanten wurden im vorigen Kapitel erklärt. Die kinetischen Informationen, die durch diesen Modell gewonnen werden, insbesondere k_{des} , dienen zur weiteren Berechnung der Aktivierungsenergie des reversiblen Adsorptionsprozesses. Es wird dabei nachgewiesen, dass die Aktivierungsenergie der Desorption demselben Wert wie die Adsorptionseenthalpie besitzt.

Der erste Schritt in diesem Abschnitt ist die Anpassung der Messsignale bei den selben Temperaturen mit den gleichen Parametern, die bei der Langmuir Auswertung gefunden wurden. Das heißt, für jede Temperatur werden die gleichen Langmuir-Konstanten und maximale Oberflächenbelegung verwendet. Es werden die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_{ads} und Desorption k_{des} verändert, sodass die beste Anpassung des Messsignals erzielt werden kann.

5.2.5.1 Monomere-dimere Essigsäure

Die in Kapitel 5.2.3 ermittelten thermodynamischen Daten zeigten unterschiedliches Adsorptionsverhalten von Essigsäure auf Eisoberflächen bei Konzentrationen zwischen 10^{10} und 10^{12} $[\text{cm}^{-3}]$ und Temperaturen im Bereich von 188 bis 228 K. Das Verhalten der Adsorption wird in diesem Kapitel kinetisch untersucht, um Rückschlüsse auf die Adsorption- und Desorptionsgeschwindigkeit zu ziehen.

Mit dem im Kapitel 4.3.2.1 beschriebenen Kinetik-Langmuir-Modell werden die Messsignale ausgewertet und die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption numerisch angepasst.

Ein Beispiel der kinetischen Anpassung von monomerer Essigsäure ist in Abbildung 5.2.5.1.a angezeigt, bei dem der Wert der Desorptionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 223 K und Konzentration von $2 \cdot 10^{11}$ $[\text{cm}^{-3}]$ angepasst wird.

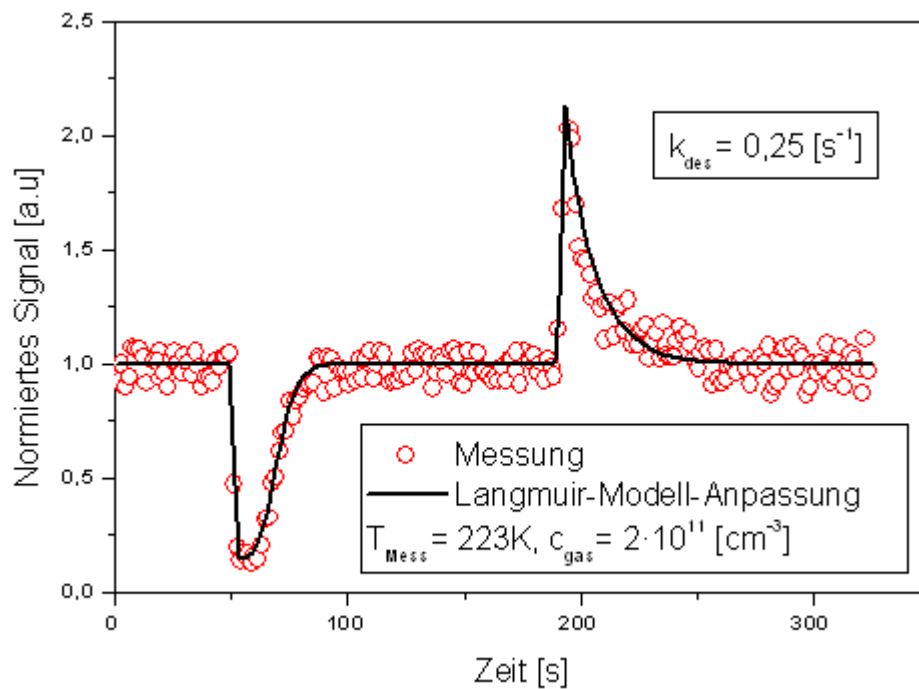


Abb. 5.2.5.1.a: Angepasstes Messsignal monomer Essigsäure bei 223 K.

Die in Abbildung 5.2.5.1.a numerisch angepasste Geschwindigkeitskonstante für die Desorption liegt bei $0,25 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ und die für die Adsorption bei $2,6 \cdot 10^{-13} \text{ [cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$. Abbildung 5.2.5.1.b zeigt die Anpassung des dimeren Messsignals der Essigsäure bei einer Temperatur von 203 K und einer Konzentration von $1,2 \cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$.

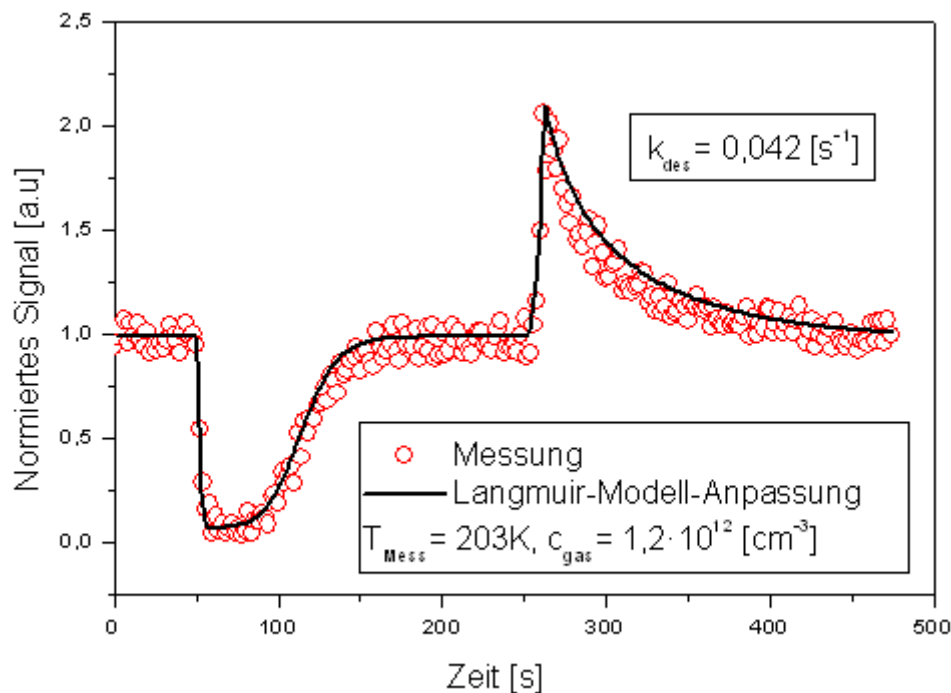


Abb. 5.2.5.1.b: Angepasstes Messsignal dimerer Essigsäure bei 203 K.

Die Geschwindigkeitskonstante der Desorption liegt für 203 K bei $0,042 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ und die für die Adsorption bei $2,7 \cdot 10^{-13} \text{ [cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$. Die dabei angepassten Langmuir-Konstanten entsprechen den in Kapitel 5.2.3 thermodynamisch ermittelten Werten. Weitere Beispiele dieser Anpassungen mit den Werten der Geschwindigkeitskonstanten der monomeren und dimeren Essigsäure befinden sich im Anhang im Abschnitt 9.8.

Bei einem reversiblen Adsorptionsprozess sollte die Adsorptionsenthalpie vergleichbar der Aktivierungsenergie der Desorption sein. Ausgehend von dieser Annahme werden aus den temperaturabhängigen, angepassten Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten die Aktivierungsenergien der Desorption ermittelt und mit den zuvor berechneten Adsorptionsenthalpien verglichen.

Aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten der Desorption wird der Logarithmus gebildet und gegen die reziproke Temperatur aufgetragen. Daraus resultiert eine Gerade deren Steigung mit der Gaskonstante multipliziert die Aktivierungsenergie der Desorption ergibt.

Die Ergebnisse der berechneten $\ln(k_{\text{des}})$ -Werte sind in Tabelle 9.9 im Anhang angegeben. Die Auftragung von $\ln(k_{\text{des}})$ gegen $1/T$ ist in der Abbildung 5.2.5.1.c dargestellt.

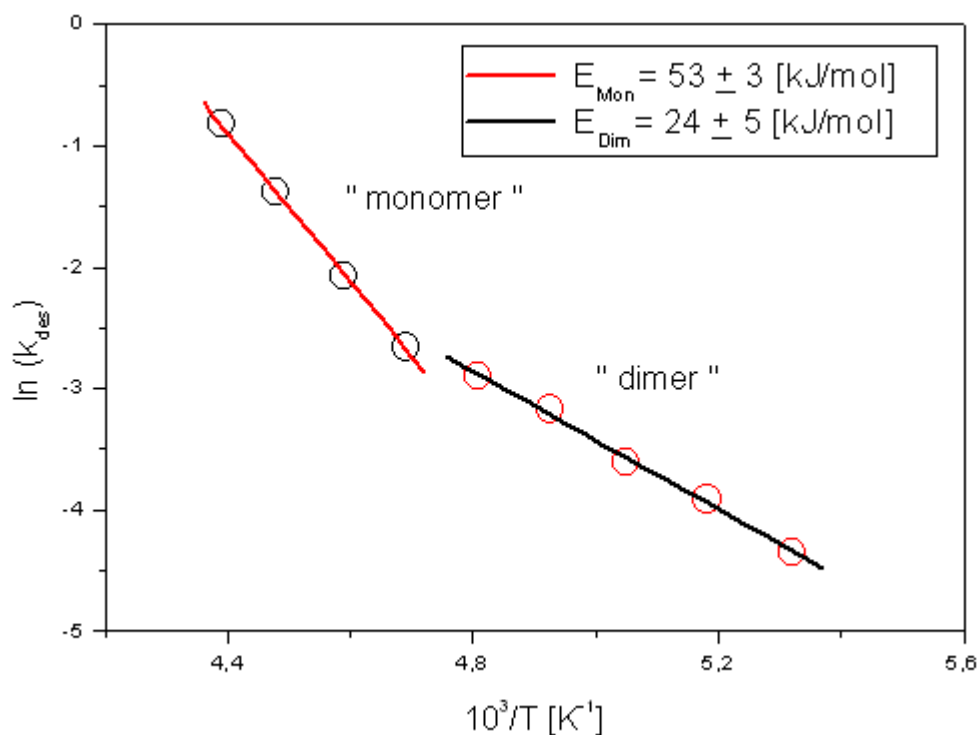


Abb. 5.2.5.1.c: Arrhenius-Auftragung der Desorptions-Geschwindigkeitskonstanten k_{des} für monomere und dimere Essigsäure.

in Abbildung 5.2.5.1.c ist ersichtlich, dass das Monomeren-Dimeren-Verhältnis der Essigsäure einen starken Einfluss auf den Wert der Aktivierungsenergie der Desorption ausübt. Es ergeben sich zwei Geraden mit unterschiedlichen Steigungen. Diesbezüglich lassen sich zwei Aktivierungsenergien zur Desorption für monomere bzw. dimere Essigsäure errechnen. Für die Monomeren ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Desorption ein Wert von 51 ± 3 [kJ·mol⁻¹] und für die Dimeren von 24 ± 5 [kJ·mol⁻¹].

Diese Werte der beiden Aktivierungsenergien liegen in guter Näherung mit den in Kapitel 5.2.3.3 gefundenen Werten der Adsorptionsenthalpien, was einerseits die bisherigen thermodynamischen Ergebnisse durch die numerisch kinetischen Simulationen bestätigt und andererseits die Richtigkeit der getrennten Untersuchung von dimerer bzw. monomerer Essigsäure bestätigt.

5.2.5.2 Monomere-dimere Ameisensäure

Für die Anpassung der monomeren Ameisensäure-Messungen liegt die maximale Oberflächenbelegung $c_{s,max}$ für den Temperaturbereich zwischen 208 und 223 K bei $(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{14}$ [cm⁻²] und die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption k_{ads} liegt bei $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13}$ [cm³·s⁻¹]. Ein Beispiel der Anpassung monomerer Ameisensäure bei einer Temperatur von 223 K und einer Konzentration von $5 \cdot 10^{11}$ [cm⁻³] ist in Abbildung 5.2.5.2.a dargestellt.

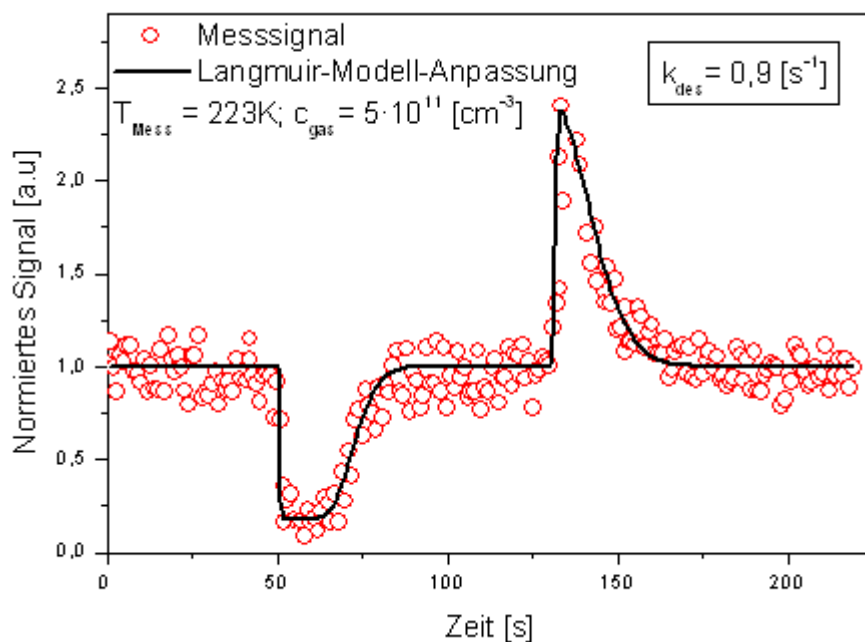


Abb. 5.2.5.2.a: Angepasstes Messsignal der Adsorption von Ameisensäure nach dem Langmuir-Modell bei 223 K.

Der in Abbildung 5.2.5.2.a angegebene Wert von k_{des} neben den zuvor erwähnten k_{ads} und $c_{\text{s,max}}$ bieten die bestmögliche Anpassung des beobachteten Messsignals bei 223 K.

Die mit dem Langmuir-Modell numerisch angepassten, temperaturabhängigen Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten k_{des} für die monomere Ameisensäure sind im Anhang im Kapitel 9.12 zusammengefasst und die weiteren Beispiele der Anpassungen der monomeren Ameisensäure-Messsignale bei 208, 213 und 218 K sind im Anhang im Abschnitt 9.10 dargestellt.

Mit dem gleichen Prinzip werden die dimeren Messsignale von Ameisensäure angepasst, wobei die durchgeführten Messungen bei Temperaturen zwischen 188 und 203 K analysiert werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption k_{ads} sind vergleichbar mit den bei den Monomeren gefundenen Werten und liegen bei $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-13} [\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$. Die Oberflächenbelegung vergrößert sich um $2 \cdot 10^{14} [\text{cm}^{-2}]$ und liegt bei $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{14} [\text{cm}^{-2}]$.

Abbildung 5.2.5.2.b beinhaltet ein Beispiel der angepassten Messsignale der dimeren Ameisensäure-Molekülen bei einer Temperatur von 203 K und Konzentration von $1 \cdot 10^{12} [\text{cm}^{-3}]$.

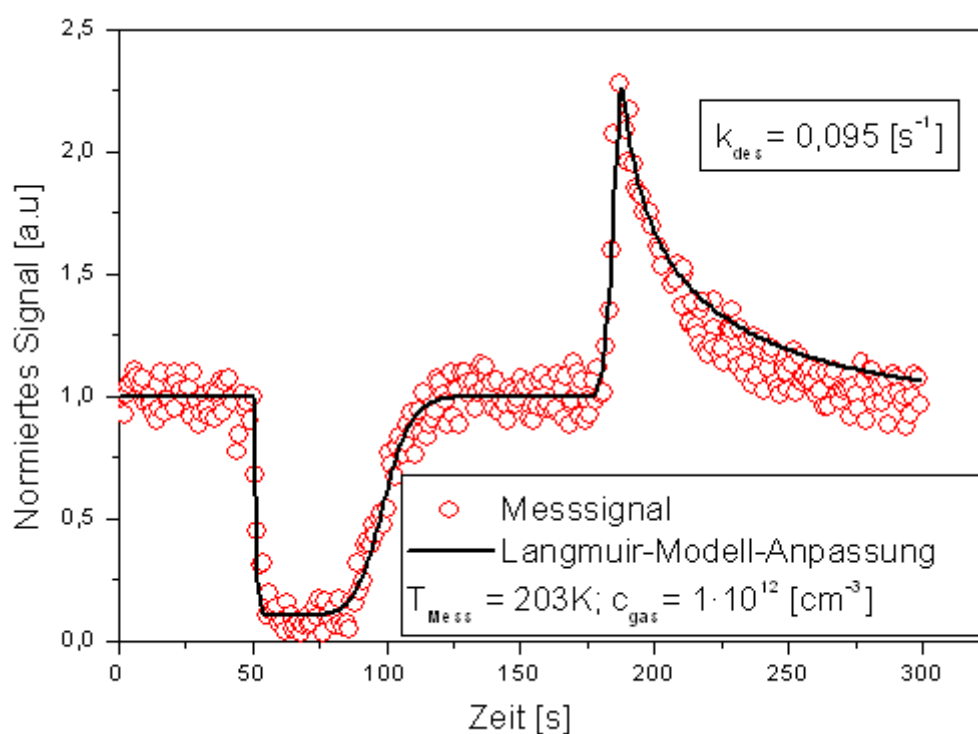


Abb. 5.2.5.2.b: Angepasstes Messsignal der Adsorption von Ameisensäure nach dem Langmuir-Modell bei 203 K.

Die Anpassungen der weiteren Temperaturen werden im Anhang im Abschnitt 9.12 dargestellt. Die dabei numerisch angepassten Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Desorption k_{des} sind ebenfalls im Anhang im Abschnitt 9.11 zusammengefasst.

Bei den Anpassungen der zuvor aufgezeichneten Messsignale für die monomeren und dimeren Moleküle ergibt sich ein fast konstanter Wert für k_{ads} und einen variablen Wert für k_{des} . Dabei wird die kinetische Beschreibung der Adsorptions- und Desorptionsprozesse beider Formen der Ameisensäure-Moleküle nur von der Kinetik der Desorption durch k_{des} kontrolliert. Hierbei wird durch die Ermittlung der Aktivierungsenergie der Desorption mit der Arrhenius-Formel ein Nachweis für die Richtigkeit der mit Langmuir-Theorie gefundenen Adsorptionseenthalpien der monomeren sowie dimeren Ameisensäure bestätigt. Aus den berechneten logarithmischen Werten von k_{des} wird eine Auftragung gegen die inverse Temperatur aufgezeichnet, die eine Gerade ergibt. Aus der Steigung dieser Gerade wird der Betrag der Aktivierungsenergie der Desorption monomerer und dimerer Ameisensäure ermittelt. Im Kapitel 9.14 im Anhang werden die Werte von $\ln(k_{\text{des}})$ gegen $1/T$ tabellarisch aufgeführt.

In Abbildung 5.2.5.2.c wird der Logarithmus der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten monomerer und dimerer Ameisensäure von der Eisoberfläche dargestellt.

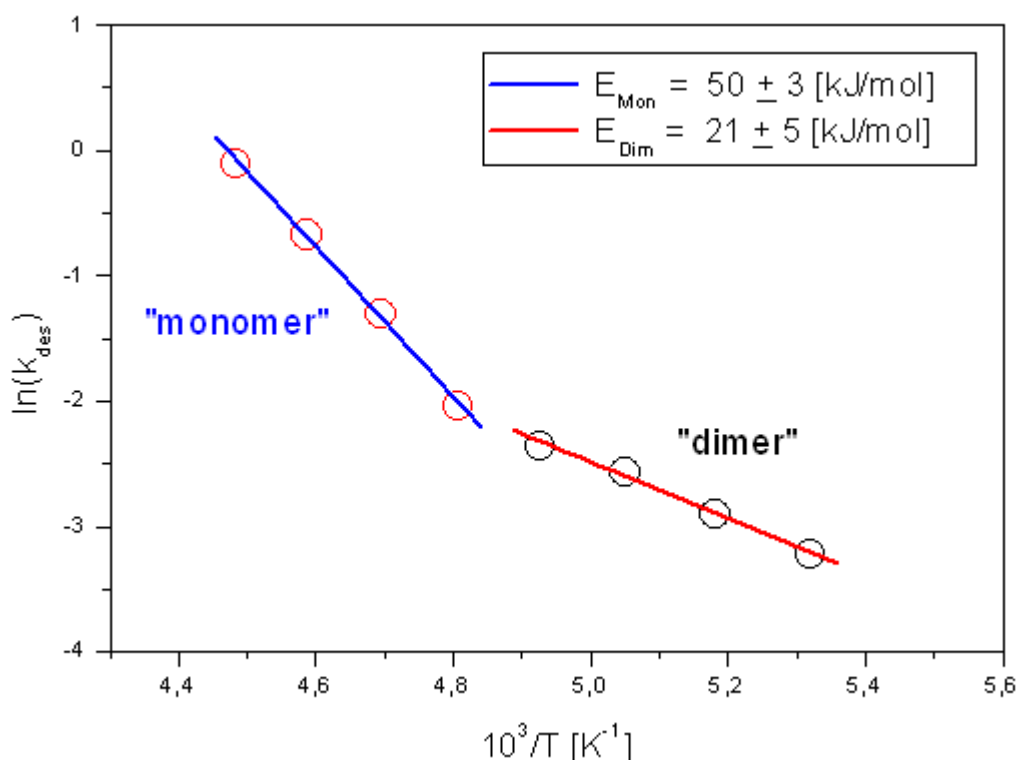


Abb. 5.2.5.2.c: Arrhenius-Auftragung der Desorptions-Geschwindigkeitskonstanten k_{des} für monomere und dimere Ameisensäure.

In Abbildung 5.2.5.2.c sind die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten zur Ermittlung der Desorptionsenergie graphisch dargestellt. Die roten Punkte kennzeichnen den Verlauf der monomeren Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten in einem Temperaturbereich zwischen 208 und 223 K. Dabei beträgt die resultierende Aktivierungsenergie 50 ± 3 [kJ·mol⁻¹]. Diese ist in guter Näherung mit der ermittelten Adsorptionseenthalpie von -48 [kJ·mol⁻¹] vergleichbar.

Die mit schwarzen Punkten dargestellte Geschwindigkeitskonstanten charakterisieren den Verlauf von dimerer Ameisensäure in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 188 und 203 K und ergeben ebenfalls einen linearen Verlauf, aus der eine Energie von 21 ± 5 [kJ·mol⁻¹] resultiert. Diese Desorptionsenergie ist gut vergleichbar mit der zuvor ermittelten Adsorptionseenthalpie der Dimeren mit einem Wert von -19 [kJ·mol⁻¹].

Die in diesem Kapitel ermittelten kinetischen Daten der Ameisensäure-Desorption sind in Übereinstimmung mit den im vorigen Kapitel gefundenen thermodynamischen Ergebnissen der Adsorption monomerer und dimerer Ameisensäure.

Die bisherigen Untersuchungen des Verhaltens von Essigsäure und Ameisensäure auf Eisoberflächen wurden bei geringer Konzentration zwischen $5 \cdot 10^{10}$ und $1 \cdot 10^{12}$ [cm⁻³] durchgeführt und die Adsorption als reversibler Prozess ohne mögliche Transportvorgänge in die kondensierte Phase betrachtet.

Diese Überlegungen gelten, wie später zu sehen ist, nur bei Messungen in kleinen Konzentrationsbereichen, wo die Moleküle an der Eisoberfläche haften und desorbieren.

Mit einer Erhöhung der Gasphasenkonzentration bei größer als 10^{13} [cm⁻³] beobachtet man zusätzliche Effekte neben der reinen Adsorption/Desorption. Des weiteren finden Lösungs- und Dissoziationsprozesse auf der Eisoberfläche statt, was einen Transport in den Bulk durch Diffusion ermöglicht. Diesbezüglich erfolgen im nächsten Kapitel Messungen bei Konzentrationen zwischen 10^{12} und 10^{13} [cm⁻³], um die Transportvorgänge, wie die Löslichkeit an der Oberfläche und die Diffusion in der kondensierten Phase näher zu untersuchen.

5.2.6 Löslichkeits- und Diffusionsmessung von Essigsäure und Ameisensäure in Eis

In dem vorigen Kapitel wurde die Untersuchung von Essigsäure und Ameisensäure auf Eis bei Konzentrationen kleiner als 10^{13} [cm⁻³] durchgeführt, wobei die Adsorption und Desorption reversible Prozesse darstellten. Diese ließen sich mit der Langmuir-Isotherme beschreiben. Bei der Analyse der Wechselwirkung von adsorbierten Essigsäure-Molekülen in hohen Konzentrationsbereichen beobachtet man eine stetige Nettoaufnahme der Moleküle nach der Belegung der Oberfläche, dabei wird die Kinetik mit einem erweiterten Langmuir-Modell, nämlich dem Henry-Modell, beschrieben.

Als Einführung in der Erklärung dieser Problematik wird als Beispiel das bei 208 K und $1,5 \cdot 10^{13}$ [cm⁻³] beobachtete Messsignal in Abbildung 5.2.6.a gezeigt.

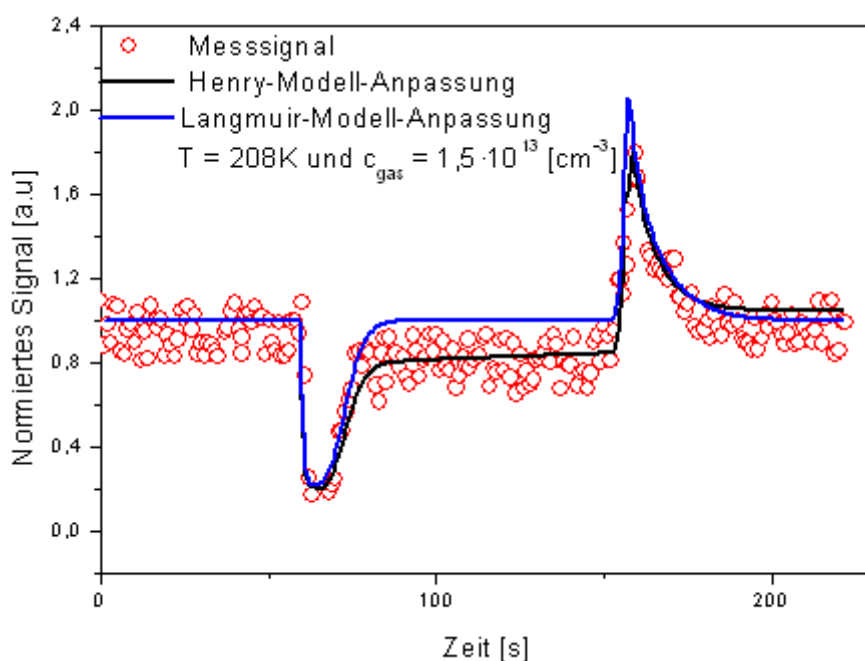


Abb. 5.2.6.a: Beispiel eines simulierten Messsignals mit Anpassung nach dem Langmuir- und dem Henry-Modell bei 208 K.

Das Messsignal entspricht den roten Punkten und die blaue Linie stellt die mit dem Kinetik-Langmuir-Modell simulierte Anpassung dar. Der in der Beobachtungszeit dargestellte Adsorptionspeak des Messsignals erreicht nicht die Anfangshöhe des Eingangssignals, wobei die Nettoaufnahme der Moleküle nach der Oberflächenbelegung fast konstant ist. Beim Adsorptionsvorgang wird das Messsignal parallel gegenüber dem Eingangssignal verschoben.

Das Flächenintegral zwischen den Simulationskurven nach Langmuir und Henry beschreibt den Nettofluss der adsorbierten Moleküle, die in der beobachteten Messzeit in die kondensierte Phase diffundieren. Diesbezüglich wird in diesem Kapitel die Diffusion als physikalische Erklärung dieser Beobachtung kinetisch untersucht.

Die in Abbildung 5.2.6.a mit dem Langmuir-Modell dargestellte Simulation der Messwerte beinhaltet keine Phasentransportvorgänge. Diesbezüglich wird für dieses Messsignal das Henry-Modell verwendet [schwarze Linie], welches zusätzlich Transportvorgänge berücksichtigt.

Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Segregation, Diffusion und Löslichkeit wurde ein anderes Messverfahren angewendet, wobei die Essigsäure bzw. Ameisensäure auf der bei 223 K frisch hergestellten Eisoberfläche bis zur Sättigung eingeleitet wird.

Nachdem der Nettofluss der Moleküle in die kondensierte Phase einen konstanten Wert erreicht, werden die Messsignale durch die numerischen Variationen der Geschwindigkeitskonstante der Ein- und Austrittsprozesse k_{sol} und k_{seg} angepasst und daraus die Anzahl der diffundierten Moleküle N_{diff} berechnet. Die Berechnung der N_{diff} -Werte für unterschiedliche Messtemperaturen erfolgt durch die maximale Differenz der Anzahl der adsorbierten von desorbierten Molekülen vor dem Erreichen der Sättigung.

5.2.6.1 Ermittlung der Temperaturabhängigkeit von k_{sol} und k_{seg} bei Essigsäure

Die Ermittlung der temperaturabhängigen Phasen-Transportkonstanten in die Eisphase k_{sol} und Austrittskonstanten aus dem Bulk k_{seg} wird mittels des Henry-Modells ermöglicht. Die Variation der beiden Konstanten erfolgt durch die Anpassung der Adsorptions- bzw. Desorptionsflächen und des Nettoflusses unabhängig von k_{ads} und k_{des} . Die Veränderung dieser Werte deutet auf die Kinetikänderung des Transports in den Bulk in Abhängigkeit der Temperatur hin. Ein Beispiel der Henry-Anpassung eines bei 198 K und $1,5 \cdot 10^{13} [\text{cm}^{-3}]$ beobachteten Essigsäure-Messsignals ist in Abbildung 5.2.6.1.a gezeigt.

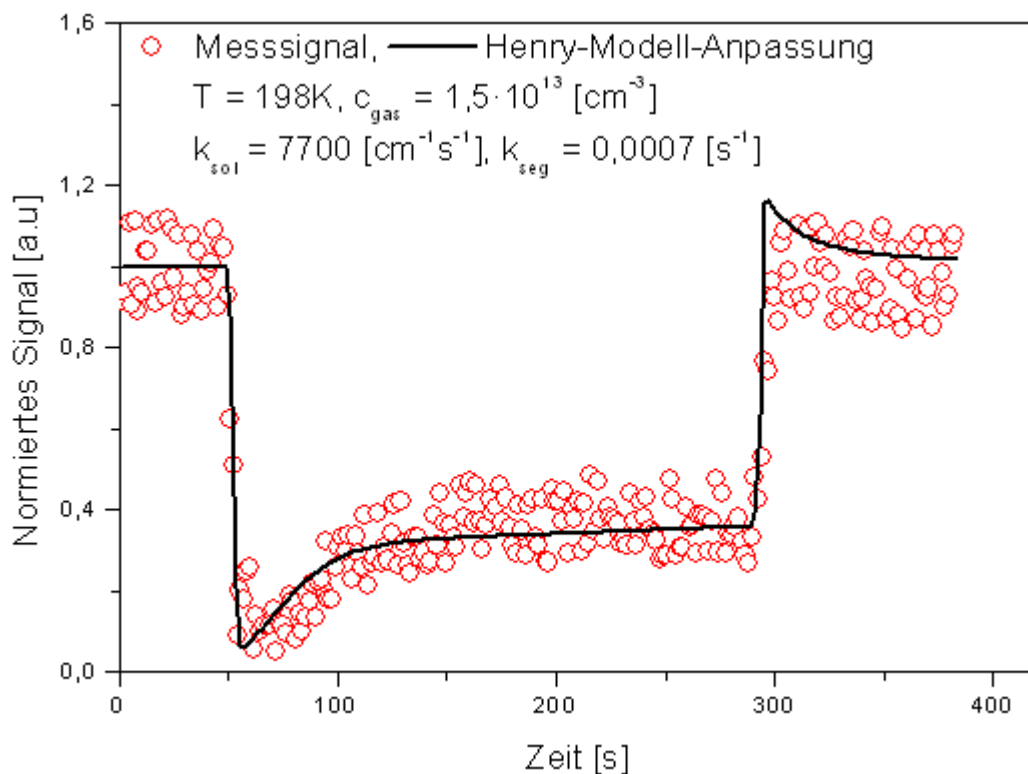


Abb. 5.2.6.1.a: Darstellung des angepassten Messsignals bei 198 K mit dem Henry-Modell.

In Abbildung 5.2.6.1.a wird die Phasen-Transportkonstante in die Bulkphase (Solvation) k_{sol} in $[\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ angegeben. Die Geschwindigkeitskonstante k_{seg} mit der Einheit $[\text{s}^{-1}]$ beschreibt die Geschwindigkeit der Segregation aus der Eisphase an die Oberfläche. Durch die Variation beider Konstanten k_{sol} und k_{seg} lässt sich das bei 198 K dargestellte Messsignal mit dem Henry-Modell gut anpassen. Der Verlauf des Desorptionspeaks wird durch die angepassten Werte von k_{sol} mit $7700 [\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$ und k_{seg} mit $0,007 [\text{s}^{-1}]$ erfasst.

Bei steigender Temperatur vergrößert sich k_{seg} und steigt die Desorptionsrate der Moleküle unabhängig von k_{des} . Diese Beobachtung lässt sich bei 213 K in der Abbildung 5.2.6.1.b zeigen.

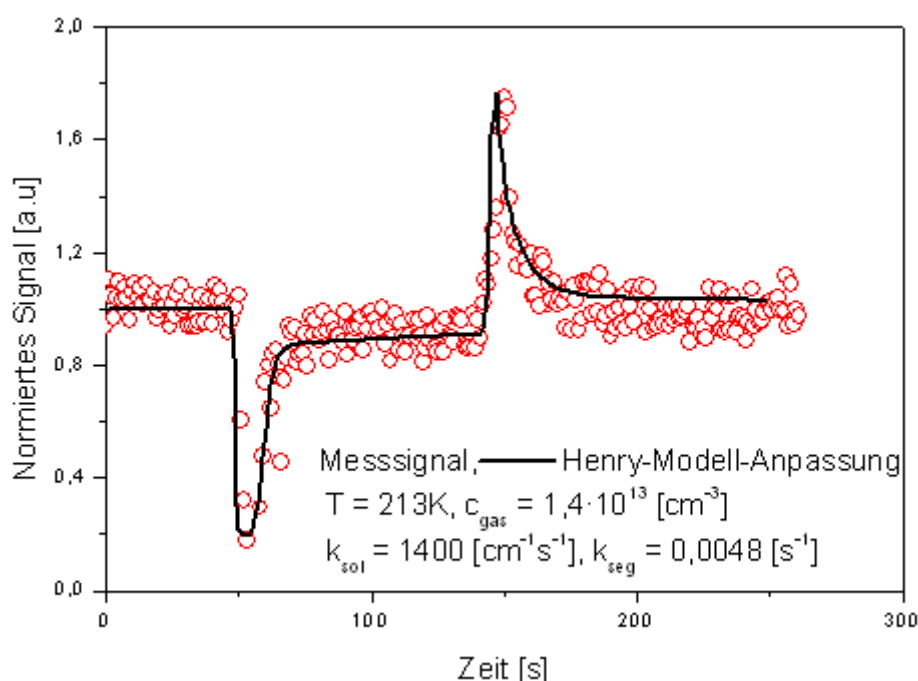


Abb. 5.2.6.1.b: Darstellung des angepassten Messsignal bei 213 K mit dem Henry-Modell.

Die mit dem Henry-Modell numerisch angepassten k_{sol} und k_{seg} -Werte aller Messtemperaturen sind in der Tabelle 5.2.6.1.a zusammengefasst.

T [K]	$K_{\text{sol}} [\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	$K_{\text{seg}} [\text{s}^{-1}]$
198	7700	0,0007
203	4200	0,0013
208	2500	0,0025
213	1400	0,0048
218	900	0,0083
223	520	0,0160

Tab. 5.2.6.1.a: Zusammenfassung der k_{sol} -, k_{seg} -Ergebnisse.

Die mit k_{sol} und k_{seg} temperaturabhängig angepassten Messsignale sind im Anhang unter dem Abschnitt 9.12 gezeigt.

Aus den ermittelten Werten der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_{sol} und k_{seg} lassen sich die Aktivierungsenergien des Eintritts- und Austrittsprozesses ins Eis und zurück an die Oberfläche ermitteln. Dies ist im nächsten Kapitel erläutert.

5.2.6.2 Ermittlung der Energien der Durchtrittsprozesse

Die mit dem Henry-Modell erfassten Geschwindigkeitskonstanten des Durchdringens ins Eis k_{sol} (Solvatation) und des Austritts an die Oberfläche k_{seg} (Segregation) ermöglichen die Berechnung der Aktivierungsenergien von Transportvorgängen ins Eis und zurück an die Oberfläche. Mit der in Kapitel 4 beschriebenen Arrhenius-Formel lässt sich, durch die Abhängigkeit von k_{sol} und k_{seg} mit der Temperatur, die Aktivierungsenergie ermitteln. Die Auftragung von $\ln(k_{\text{sol}})$ bzw. $\ln(k_{\text{seg}})$ gegen die inverse Temperatur ergibt eine Gerade, deren Steigung mit der allgemeinen Gaskonstante multipliziert, den Betrag der resultierenden Energie ergibt. In Abbildungen 5.2.6.2.a und b sind die Geschwindigkeitskonstanten der Transportvorgänge in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

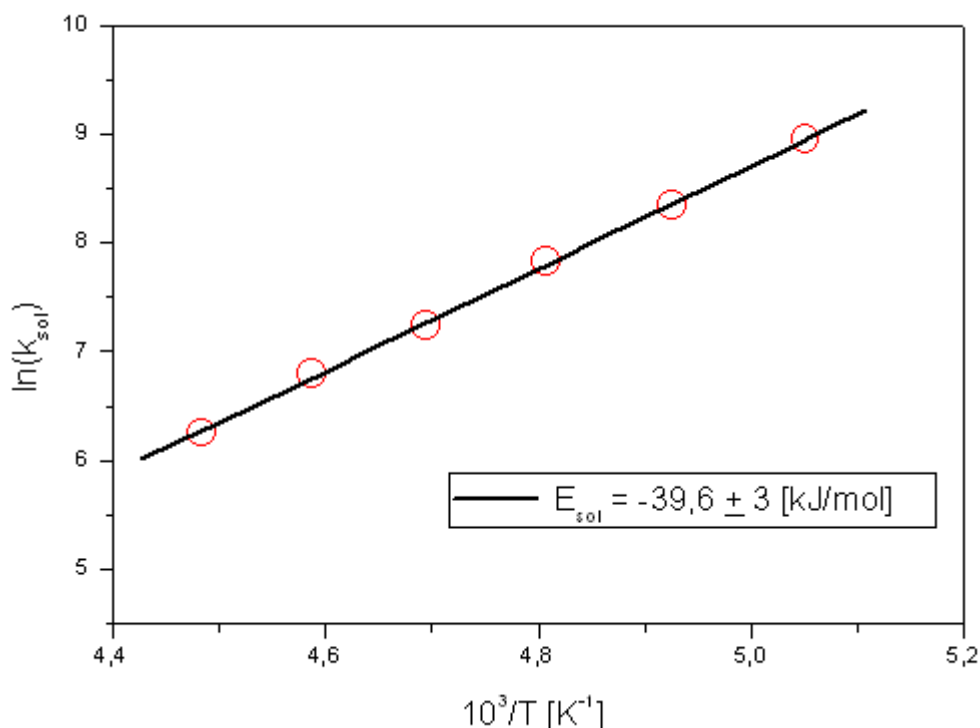


Abb. 5.2.6.2.a: Arrhenius-Auftragung für die Solvatation (k_{sol}) von Essigsäure auf Eis.

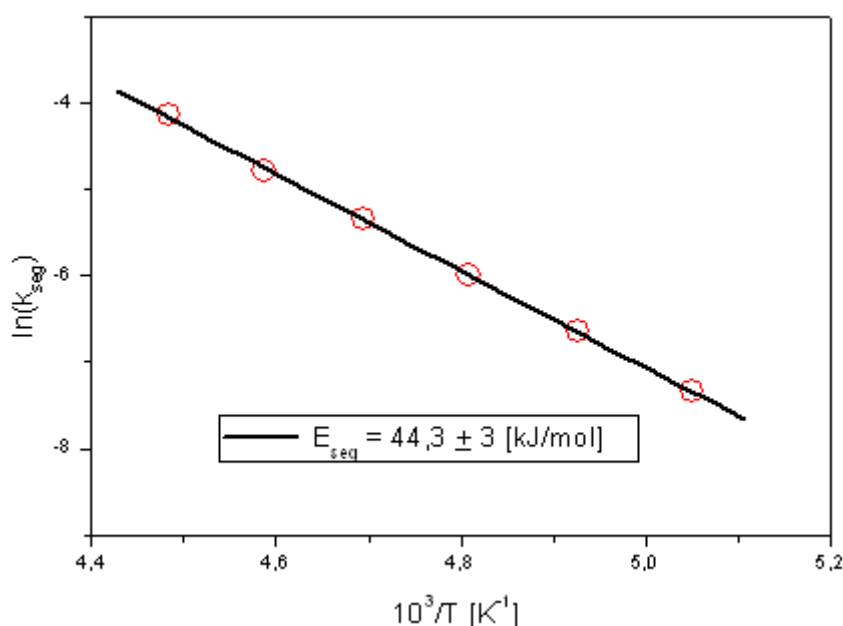


Abb. 5.2.5.2.b: Arrhenius-Auftragung für die Segregation (k_{seg}) von Essigsäure auf Eis.

Aus der Auftragung in der Abbildung 5.2.6.2.a wird die Aktivierungsenergie des Eindringens in die Eisphase berechnet. Die ermittelte Aktivierungsenergie beträgt $\sim -40 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$. Die in die Eisphase eingedrungenen Teilchen diffundieren in die inneren Schichten des Bulks. Dieser Vorgang wird im nächsten Kapitel durch die Ermittlung der Diffusionskonstanten bei den verschiedenen Messtemperaturen mittels eines anderen Messverfahrens (Diffusionsmessung) ausführlich beschrieben.

Die angepassten Geschwindigkeitskonstanten k_{seg} dieses Vorganges sind in Tabelle 5.2.6.1.a aufgeführt. Die daraus ermittelte Aktivierungsenergie der Segregation wird aus der Steigung der aufgetragenen Gerade, der Darstellung von $\ln(k_{\text{seg}})$ gegen die inverse Temperatur, berechnet. In Abbildung 5.2.6.2.b ist die Abhängigkeit von k_{seg} mit der Temperatur graphisch dargestellt. Die resultierende Aktivierungsenergie der Segregation beträgt $\sim 44 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$ und ist vergleichbar mit der Aktivierungsenergie der Solvation, hat jedoch ein anderes Vorzeichen.

Mit den beiden gefundenen Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten der Durchtrittsprozesse ins Eis hinein und an die Oberfläche zurück wird ein Teil des thermodynamischen und kinetischen Verhalten der Essigsäure-Moleküle in Kontakt mit der kondensierten Phase aufgeklärt, allerdings bleiben die Diffusion- und Lösungsvorgänge zu betrachten. Zur genauen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstante wird diese im nächsten Kapitel behandelt.

5.2.6.3 Ermittlung der Diffusions- und Henry-Konstanten

Bei der Untersuchung der Wechselwirkung von Essigsäure mit Eisoberflächen für den Konzentrationsbereich zwischen $1 \cdot 10^{13}$ und $3 \cdot 10^{13}$ [cm⁻³] wurde eine Abnahme vom Niveau des Signalpeaks beim Einstellen des Gleichgewichtes der Adsorptions-Desorptionsprozesse berücksichtigt. Diese wurde in Abbildungen 5.2.6.a und 5.2.6.1.a demonstriert. Des weiteren ist dieses Ereignis bei allen Messtemperaturen aufgetreten. (Siehe Anhang in Abschnitt 9.8). Dieses Phänomen ist nur verständlich, wenn man annimmt, dass die an der Oberfläche adsorbierten Teilchen die feste Grenzfläche durchdringen, in das Eis penetrieren und innerhalb der Beobachtungszeit nicht an die Oberfläche zurückkehren. Diesbezüglich wird in diesem Kapitel die Diffusion als physikalische Erklärung dieser Betrachtung kinetisch untersucht. Hierbei wird die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstante, sowie die Aktivierungsenergie dieses Prozesses ermittelt.

Die Messungen für die Untersuchung der Diffusion von Essigsäure in Eis wurden im Strömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 198 und 218 K und bei einer Gasphasenkonzentration zwischen $1 \cdot 10^{13}$ und $3 \cdot 10^{13}$ [cm⁻³] durchgeführt. Für die Ermittlung der Diffusionskonstanten von Essigsäure in Eis wird ein anderes Messverfahren angewendet, wobei die Substanz temperaturabhängig auf die kondensierte Phase für unterschiedlich lange Zeiten eingeleitet wird, bis die Bulkphase gesättigt ist und keine Nettoaufnahme mehr beobachtet wird.

Für eine Veranschaulichung dieser Tatsache werden Abbildungen 5.2.6.3.a,b,c,d,e und f gezeigt, wobei für verschiedene Messzeitpunkte beobachtet wird, wie die adsorbierten Moleküle in die kondensierten Phase diffundieren und die Oberfläche zeitabhängig sättigen.

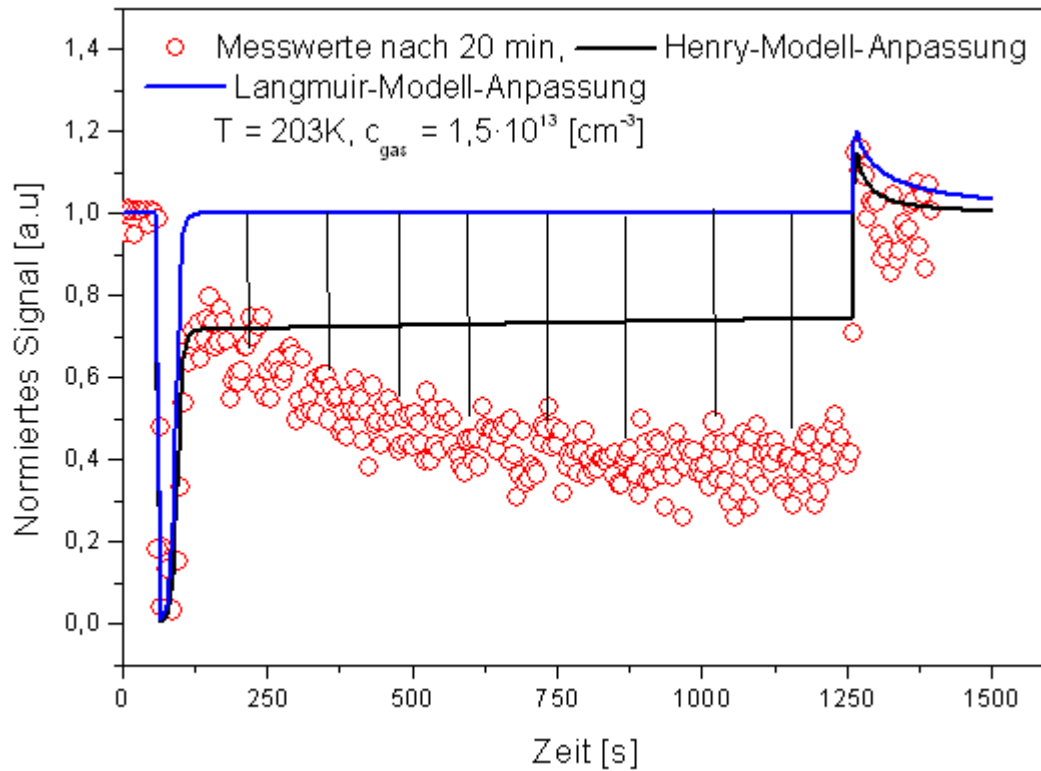


Abb. 5.2.6.3.a: Essigsäure-Signal nach 20 Minuten Gaseinleitung.

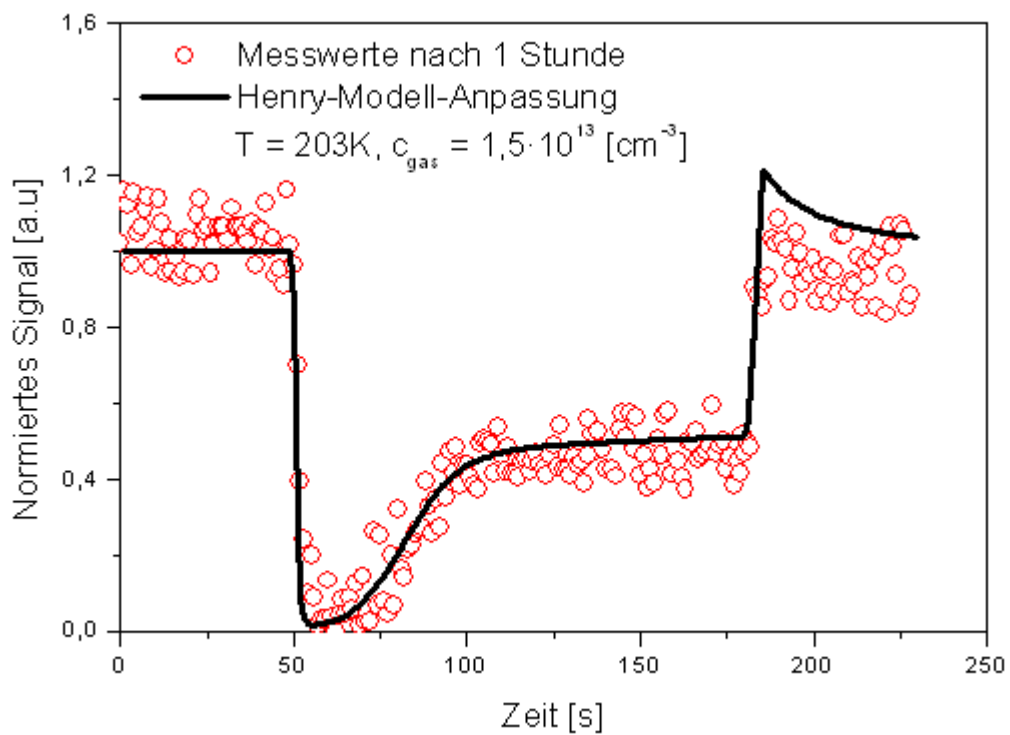


Abb. 5.2.6.3.b: Essigsäure-Signal nach 1 Stunde Gaseinleitung.

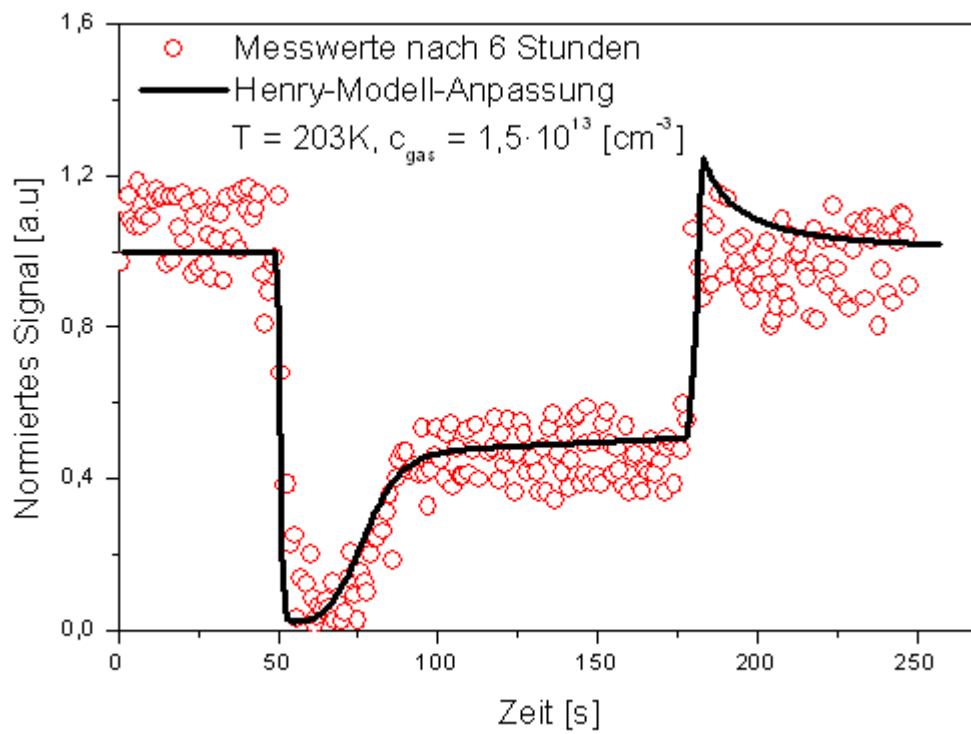


Abb. 5.2.6.3.c: Essigsäure-Signal nach 6 Stunden Gaseinleitung.

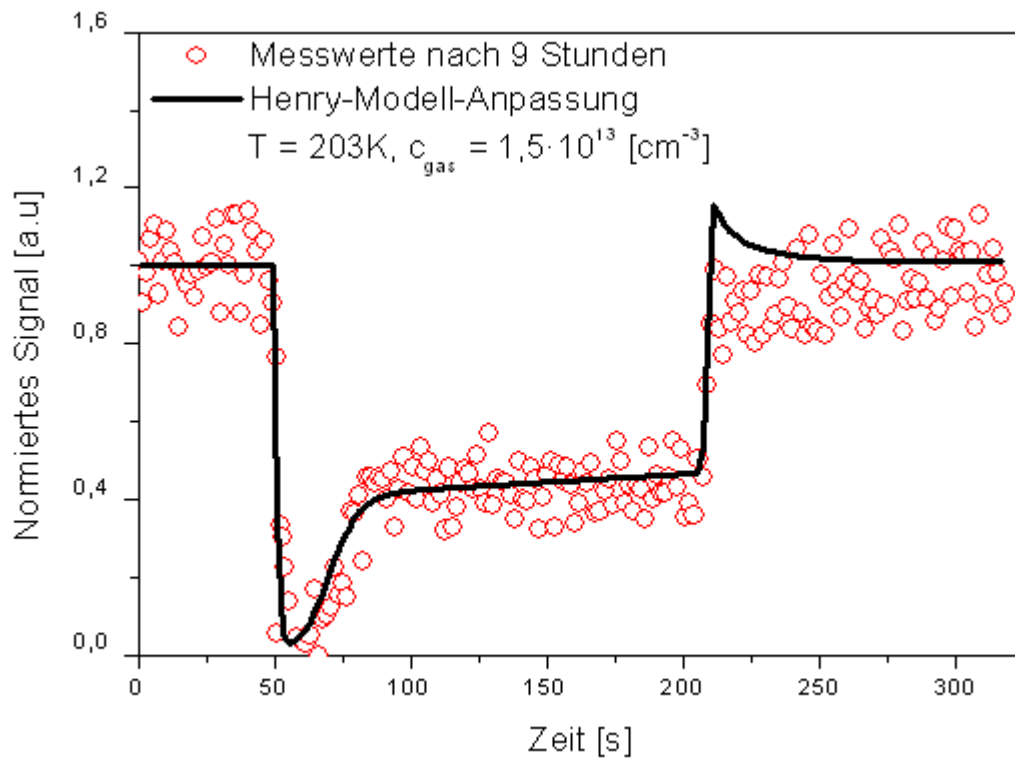


Abb. 5.2.6.3.d: Essigsäure-Signal nach 9 Stunden Gaseinleitung.

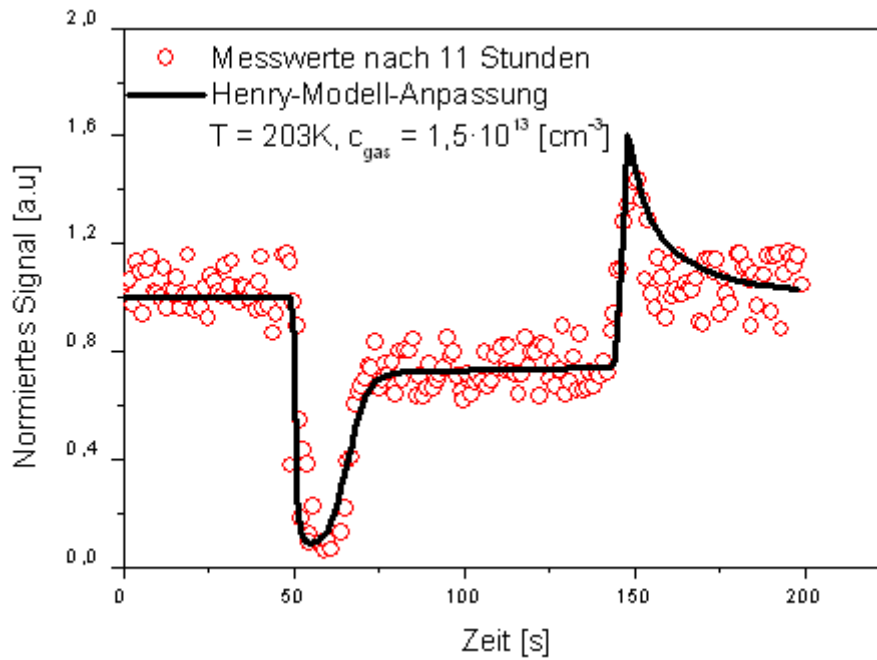


Abb. 5.2.6.3.e: Essigsäure-Signal nach 11 Stunden Gaseinleitung.

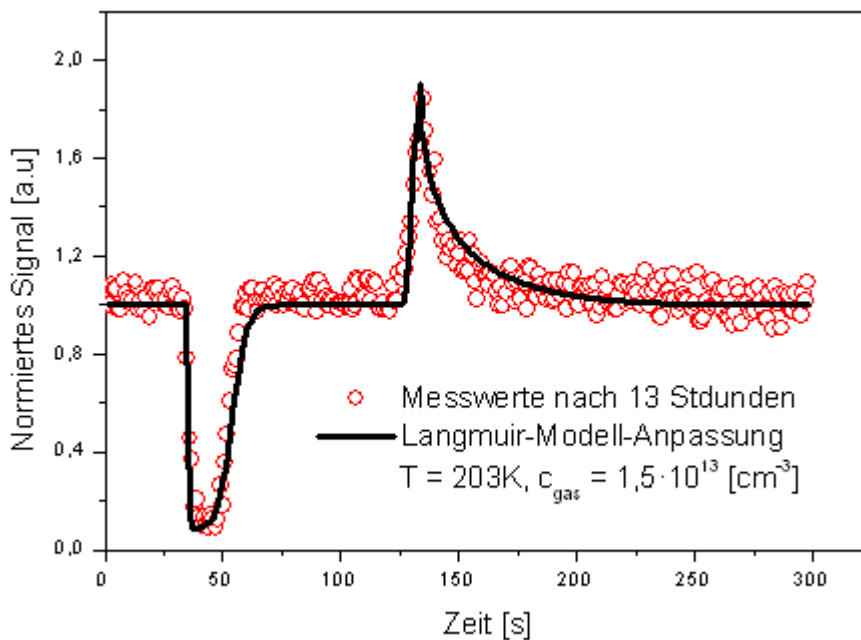


Abb. 5.2.6.3.f: Essigsäure-Signal nach 13 Stunden Gaseinleitung.

Am Anfang einer Messreihe wird eine konstante Signalintensität abgewartet. Diese ist in Abbildung 5.2.6.3.a nach etwa 50 Sekunden erreicht, dann wird die Sonde rausgefahren und damit die Substanz auf die Eisoberfläche eingeleitet. Bei der ersten Messung, wie in Abbildung 5.2.6.3.a ersichtlich ist, wird 20 Minuten lang die Essigsäure auf der Oberfläche exponiert und danach die Anzahl der diffundierten Teilchen berechnet. Dies gelingt, indem man das Messsignal mit dem Henry-Modell anpasst und die Anzahl der adsorbierten Teilchen von den desorbierten subtrahiert.

Es ist zu bemerken, dass in Abbildung 5.2.6.3.a die blaue Langmuir-Anpassung in diesem Fall keine richtige kinetische Beschreibung des Messsignals ergibt. Die roten Messpunkte liegen unterhalb der Henry-Anpassungskurve (schwarze Anpassung). Diese Tatsache wird in der Diskussion der Messergebnisse erörtert.

Nach der ersten Messung wird die Sonde erneut rausgefahren und die Oberfläche wird eine Stunde mit Essigsäure beschichtet. Es folgt Abbildung 5.2.6.3.b, bei der sich eine stetige Nettoaufnahme nach 100s einstellt. Die Anzahl der diffundierten Moleküle und der Fluss werden ebenfalls ermittelt. Das gleiche Verfahren wird nach 6 Stunden bzw. 9 Stunden Beschichtungszeit wiederholt und es ergeben sich die Darstellungen in Abbildung 5.2.6.3.c und 5.2.6.3.d. Nach dieser Zeit nimmt der Fluss und die ermittelten Anzahl der diffundierten Teilchen ab, sodass der Adsorptionspeak, nach der Oberflächenbelegung, das Niveau des Ausgangssignals erreicht. Zu dieser Zeit wird der Bulk gesättigt, und es werden keine Teilchen mehr aufgenommen. Dies wird in Abbildung 5.2.6.3.f nach 13 Stunden beobachtet, wobei man das Messsignal mit dem Langmuir-Modell anpassen kann. Beim Erreichen der Sättigung wird aus der Eisdicke, die durch die Einwaage der verwendeten Wassermenge bei der Eisherstellung berechnet wird, und der benötigten Zeit für die Sättigung die Diffusionskonstante mit der folgenden Gleichung berechnet.

$$D = \frac{\langle X^2 \rangle}{2t}$$

D = Diffusionskonstante in $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$, X = Eisdicke in $[\text{cm}]$ und t = Zeit in $[\text{s}]$.

Aus der Multiplikation der Anzahl der gefundenen Teilchen mit der Avogadro-Konstante ergibt sich die Molzahl der Substanz im Bulk. Durch die Division der Molzahl mit dem Eisvolumen ergibt sich die Bulkkonzentration des gesättigten Eises. Daraus lässt sich die Henry-Konstante mit dem folgenden Henry-Gesetz berechnen.

$$K_H = \frac{c_{\text{Bulk}}}{p_{\text{part}}}$$

Mit p_{part} = Partialdruck der Substanz in $[\text{Pa}]$ und c_{bulk} = Bulkkonzentration in $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$, wird die Henry-Konstante in $[\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}]$ berechnet und in $[\text{mol} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{l}^{-1}]$ umgerechnet.

Die Diffusions- und Henry-Konstanten sind temperaturabhängig. Sie ermöglichen durch eine Arrhenius-Auftragung die jeweiligen Aktivierungsenergien zu ermitteln.

Ermittlung des Flusses in die Eisphase

Durch die Division der berechneten Anzahl der diffundierenden Essigsäure-Moleküle ins Eis mit der Reaktorfläche wird der Fluss F_{diff} der eindringenden Teilchen ermittelt. Die Abhängigkeit des Flusses mit der Temperatur und Beobachtungszeit wird graphisch dargestellt. Der in das Eis mit der Zeit und Temperatur abhängige Essigsäure-Fluss der Diffusion F_{diff} ist in Abbildung 5.2.6.3.g für 198, 203 und 208 K dargestellt.

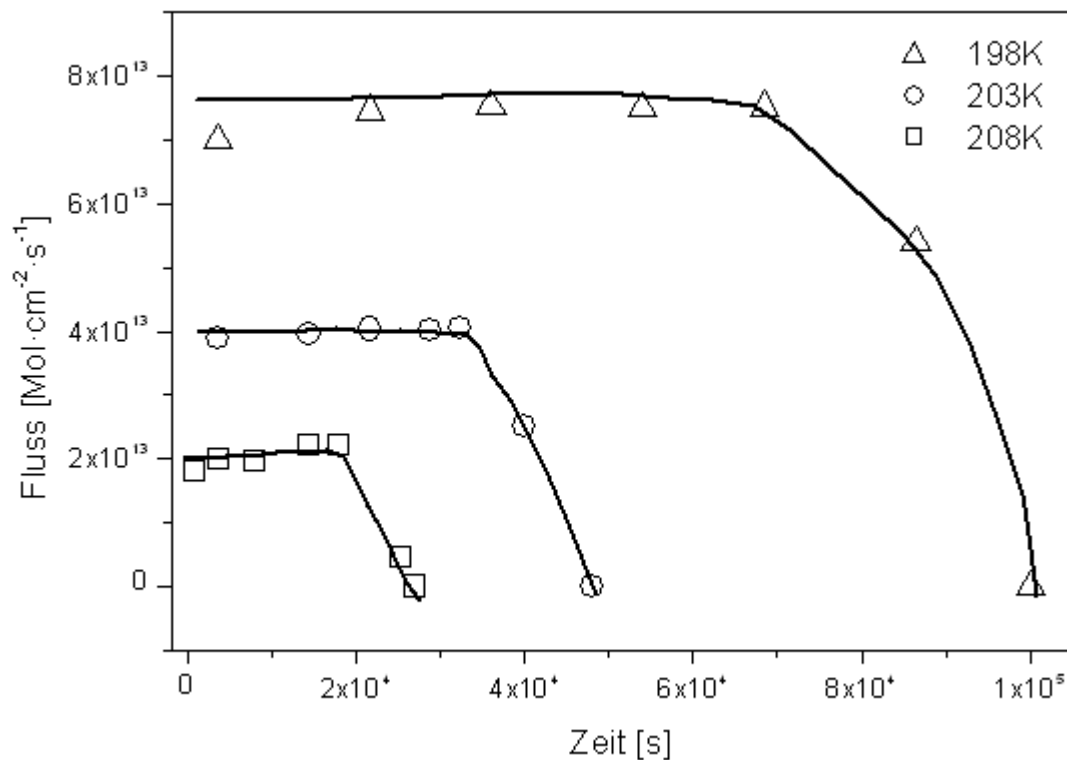


Abb. 5.2.6.3.g: Abhängigkeit des Flusses mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 5.2.6.3.g ist der zeitliche Fluss der eingedrungenen Essigsäure-Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet. Es wird beobachtet, dass die Flüsse bis zur gewissen Zeit konstant bleiben und dann auf Null fallen. Die Sättigung des Eises mit Essigsäure wird bei $F_{\text{diff}}=0$ angezeigt. Die bei 198 K berechneten Flüsse liegen im Vergleich zu den anderen beiden Temperaturen wesentlich höher. Dies ist mit der zunehmenden Löslichkeit von Essigsäure in Eis mit sinkender Temperatur zu begründen. Es ist zu bemerken, dass die Sättigungszeit sich mit sinkender Temperatur in einem Bereich zwischen 198 und 218 K etwa verdoppelt.

Die berechneten Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur sowie die jeweiligen Henry-Konstanten K_H bei der Sättigung sind in der Tabelle 5.2.6.3.a angegeben.

T [K]	D [cm ² ·s ⁻¹]	K_H [mol·atm ⁻¹ ·l ⁻¹]
198	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$4,4 \cdot 10^4$
203	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^4$
208	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$5,0 \cdot 10^3$
213	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^3$
218	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^3$

Tab. 5.2.6.3.a: Diffusions- und Henry-Konstanten für Essigsäure in Eis.

Die energetische Beschreibung der Diffusions- und Löslichkeitsprozesse wird im nächsten Abschnitt dargestellt.

Berechnung der Diffusions- und Löslichkeitsenergie

Aus den in Tabelle 5.2.6.3.a gezeigten Werten von D und K_H werden die Aktivierungsenergie der Diffusion (E_{Diff}) und die Lösungsenthalpie ($\Delta H_{\text{Lös}}$) ermittelt. Die Auftragungen sind in den Abbildungen 5.2.6.3.g und h dargestellt.

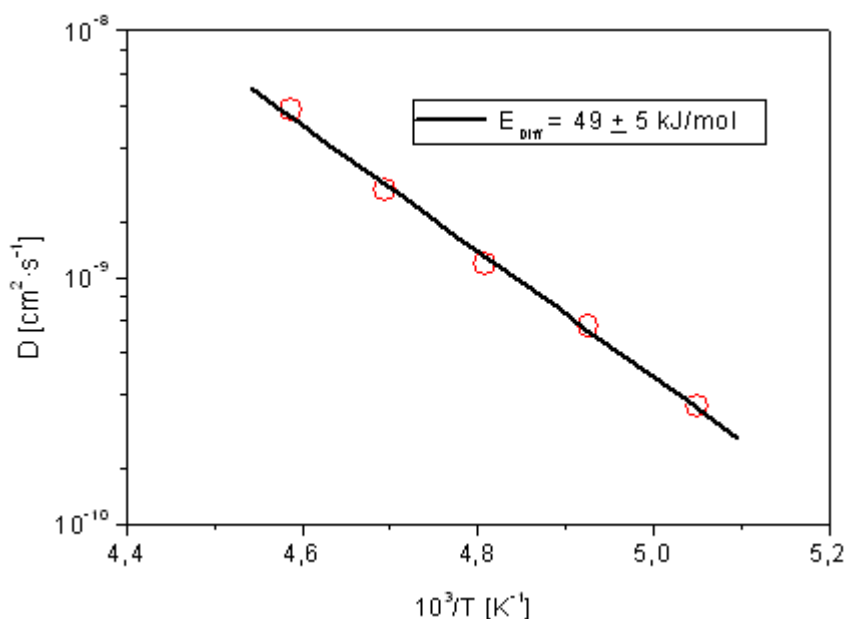


Abb. 5.2.6.3.g: Darstellung der Diffusionsenergie von Essigsäure.

Die ermittelte Aktivierungsenergie der Diffusion beträgt $49 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$

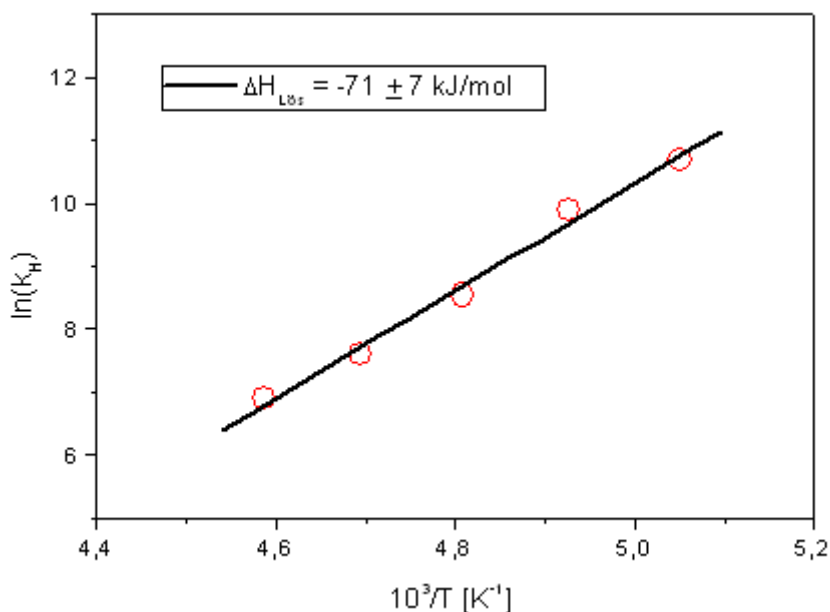


Abb. 5.2.6.3.h: Darstellung der Lösungsenthalpie von Essigsäure.

Die gefundene Lösungsenthalpie von Essigsäure in Eis beträgt $-71 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

5.2.6.4 Ermittlung von k_{sol} und k_{seg} bei Ameisensäure

Die bei Essigsäure-Messungen beobachteten Diffusions- und Löslichkeitsprozesse bei hohen Gasphasenkonzentrationen wurden auch für Ameisensäure beobachtet. Diesbezüglich wurde Ameisensäure in Konzentrationen über 10^{13} [cm⁻³] hergestellt und auf Eisoberflächen bis zur Sättigung eingeleitet. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich zwischen 193 und 213 K durchgeführt.

Die graphischen Anpassungen der Messsignale bei Konzentrationen über 10^{13} [cm⁻³], die den kinetischen Datenermittlung dienen, werden mit dem Henry-Modell durchgeführt. Dabei wurden die zusätzlichen Geschwindigkeitskonstanten k_{sol} für die Beschreibung der Geschwindigkeit des Eindringens der Moleküle in das Eis und k_{seg} für die Segregation an die Oberfläche verwendet. Beispiele der Henry-Anpassungen von Ameisensäure bei Temperaturen von 193 und 203 K sind in den Abbildungen 5.2.6.4.a und b dargestellt.

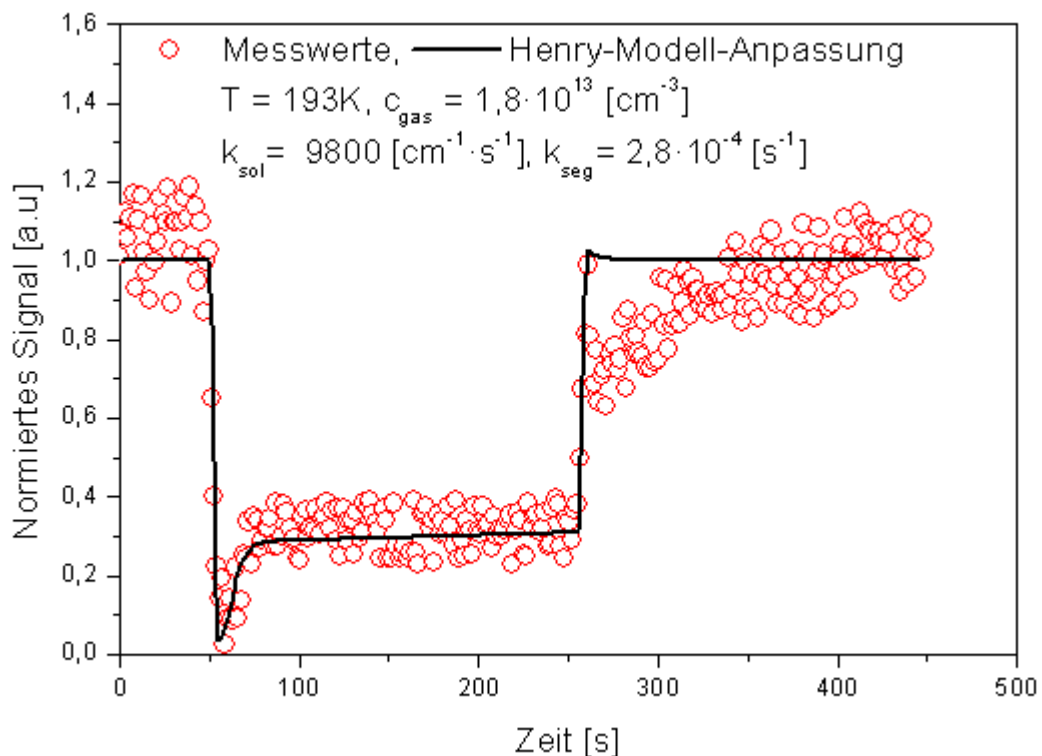


Abb. 5.2.6.4.a: Henry-Modell-Anpassung von Ameisensäure bei 193 K.

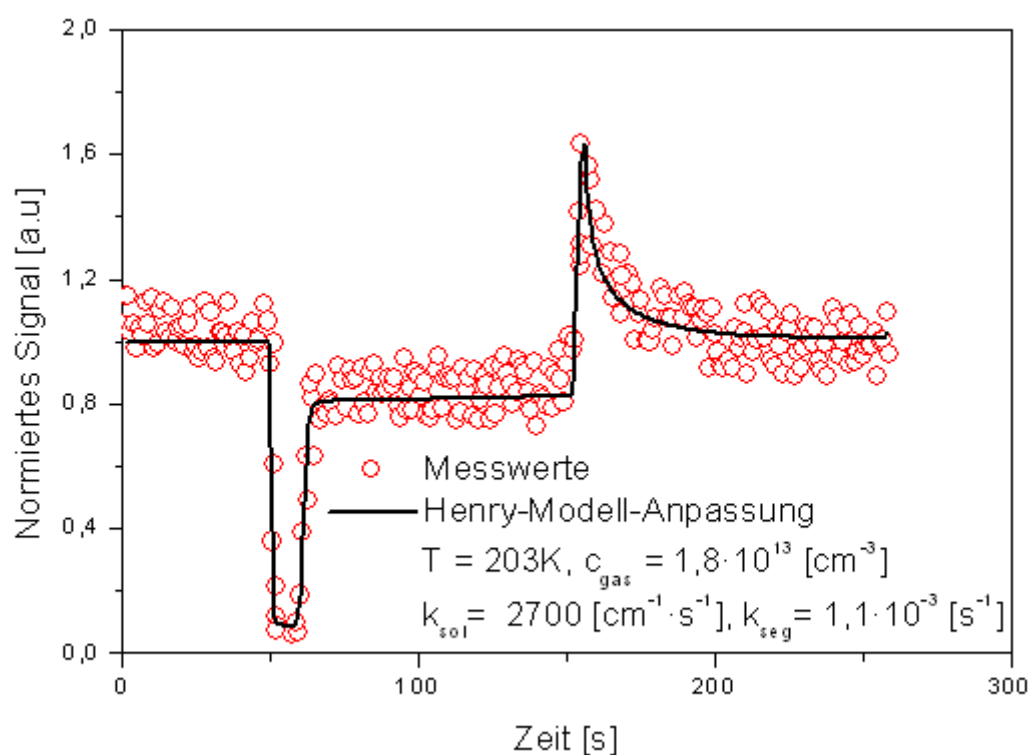


Abb. 5.2.6.4.b: Henry-Anpassung von Ameisensäure bei 203 K.

Die bei den Temperaturen 213 und 208 K graphisch dargestellten Anpassungen der Messsignale sind im Anhang im Abschnitt 9.13 gezeigt.

Die angepassten Werte für die temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_{sol} und k_{seg} werden in Tabelle 5.2.6.4.a zusammengefasst.

T [K]	k_{sol} [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	k_{seg} [s^{-1}]
193	9800	$2,8 \cdot 10^{-4}$
198	5200	$5,2 \cdot 10^{-4}$
203	2700	$1,1 \cdot 10^{-3}$
208	1500	$2,3 \cdot 10^{-3}$
213	800	$3,8 \cdot 10^{-3}$

Tabb. 5.2.6.4.a: Zusammenfassung der Werte k_{sol} und k_{seg} von Ameisensäure.

Aus den ermittelten temperaturabhängigen Werten von k_{sol} und k_{seg} wird mit der Arrhenius-Formel die Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Die logarithmischen Werte von k_{sol} und k_{seg} werden gegen die inverse Temperatur graphisch aufgetragen und aus der dargestellten Geraden die Steigungen berechnet. Aus den Steigungen in Abbildungen 5.2.6.4.c und d werden die Aktivierungsenergien E_{sol} und E_{seg} berechnet.

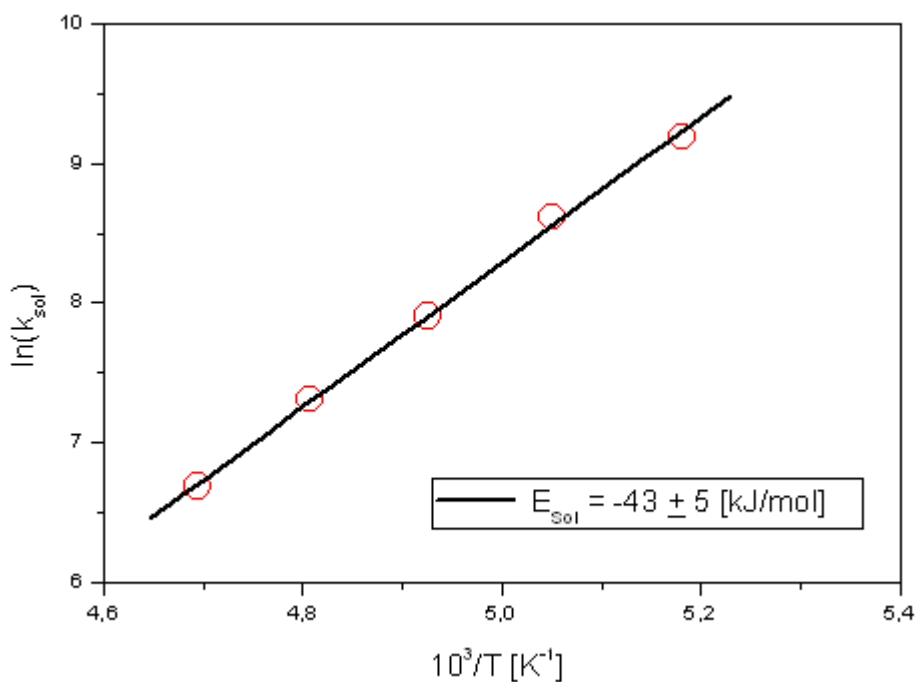


Abb. 5.2.6.4.c: Ermittlung von E_{sol} für Ameisensäure.

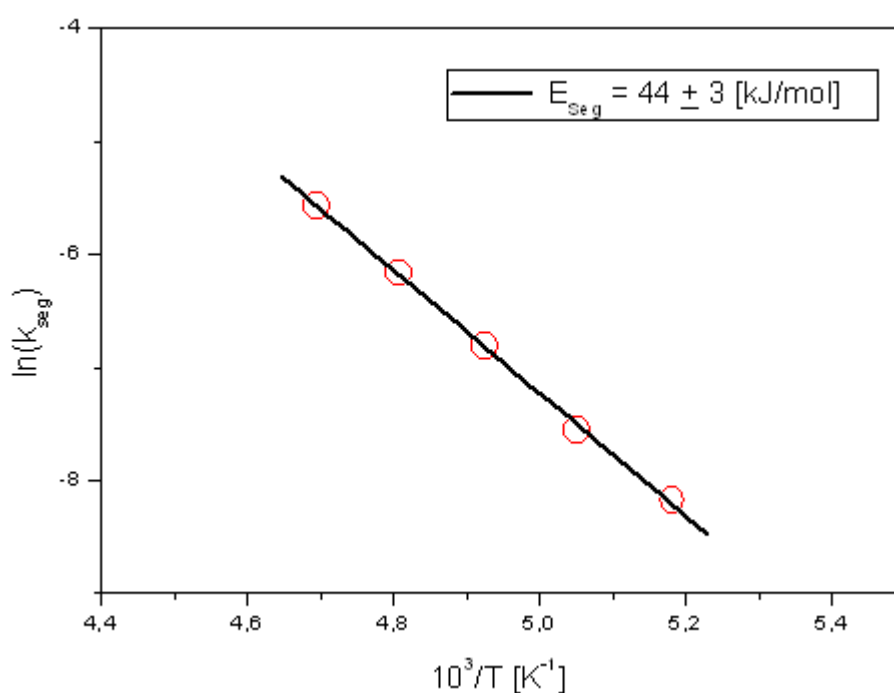


Abb. 5.2.6.4.d: Ermittlung von E_{seg} für Ameisensäure.

Aus der Berechnung von E_{sol} und E_{seg} ergeben sich ähnliche Werte von 43 ± 5 [kJ·mol⁻¹] bzw. 44 ± 3 [kJ·mol⁻¹]. Dabei handelt es sich um Transportvorgänge über die Phasengrenze aber in verschiedene Richtungen. Mit E_{sol} wird die Aktivierungsenergie für das Durchdringen der Teilchen in die Eistiefe bezeichnet, wobei mit E_{seg} die Energie des Gegenprozesses beschreiben wird. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 6 ausführlich diskutiert.

5.2.6.5 Ermittlung von D , K_H und die Aktivierungsenergien

Die Messungen für die Untersuchung der Diffusion von Ameisensäure im Eis wurden im Strömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 193 und 213 K und bei einer Gasphasenkonzentration zwischen $1 \cdot 10^{13}$ und $2 \cdot 10^{13}$ [cm⁻³] durchgeführt. Hierzu wird die Ameisensäure für unterschiedliche Zeitspannen auf die hergestellte Eisoberfläche eingeleitet, bis die Sättigung des Eises erreicht wird. Mit den Abbildungen 5.2.6.5a, b, c, d und e werden Beispiele der Diffusionsmessung bei 198 K gezeigt, wobei das Messsignal bei unterschiedlichen Zeiten angepasst wird.

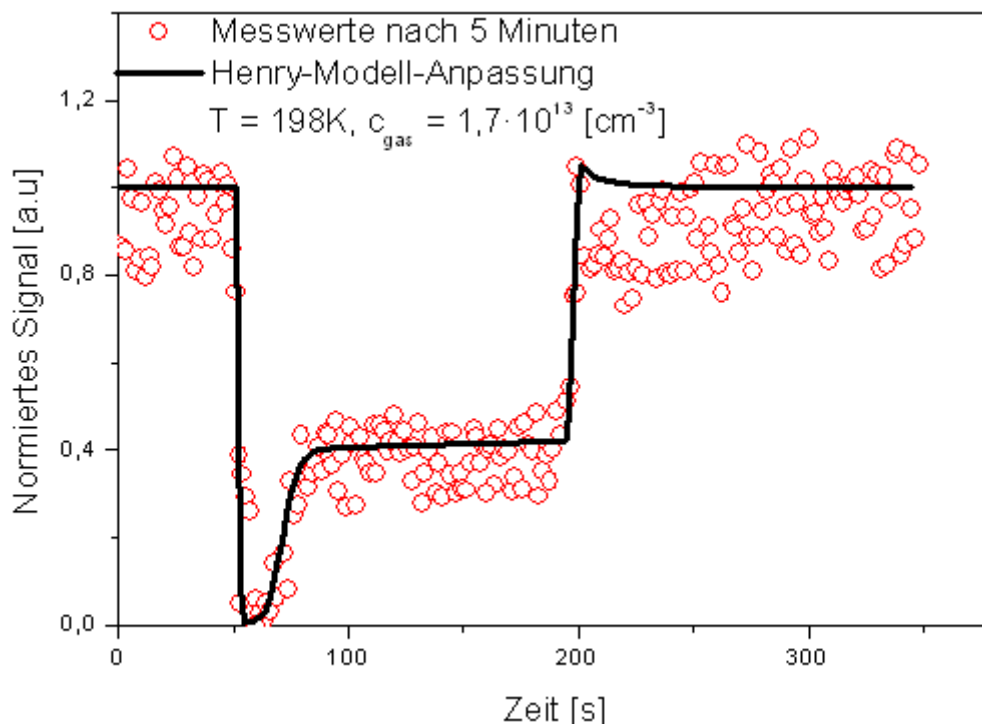
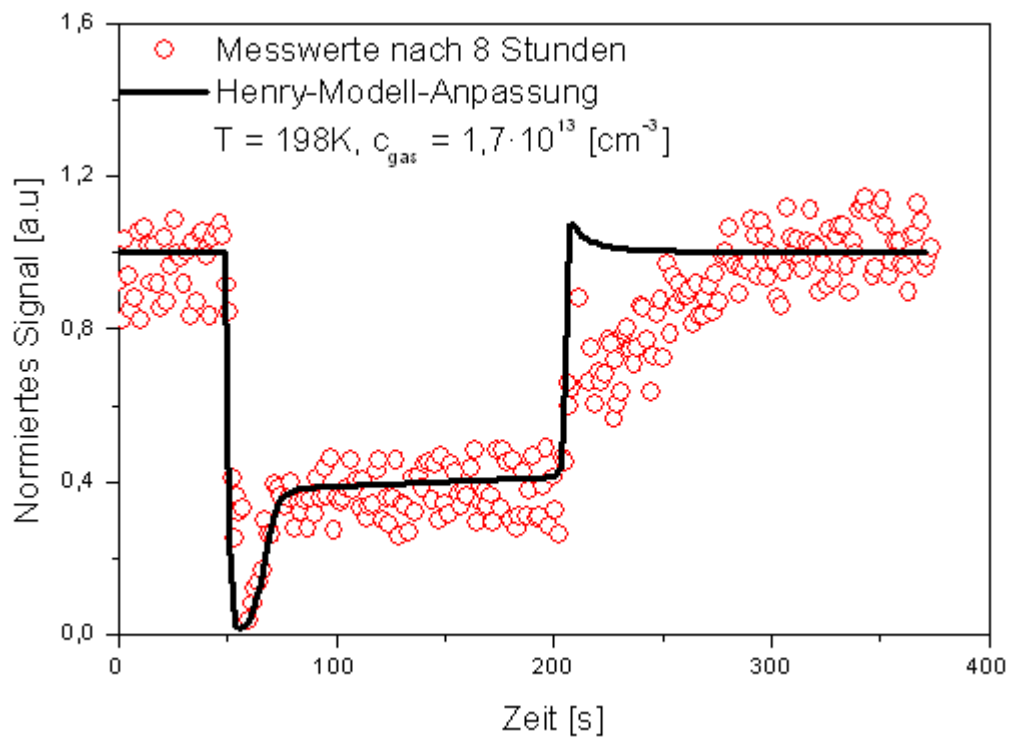
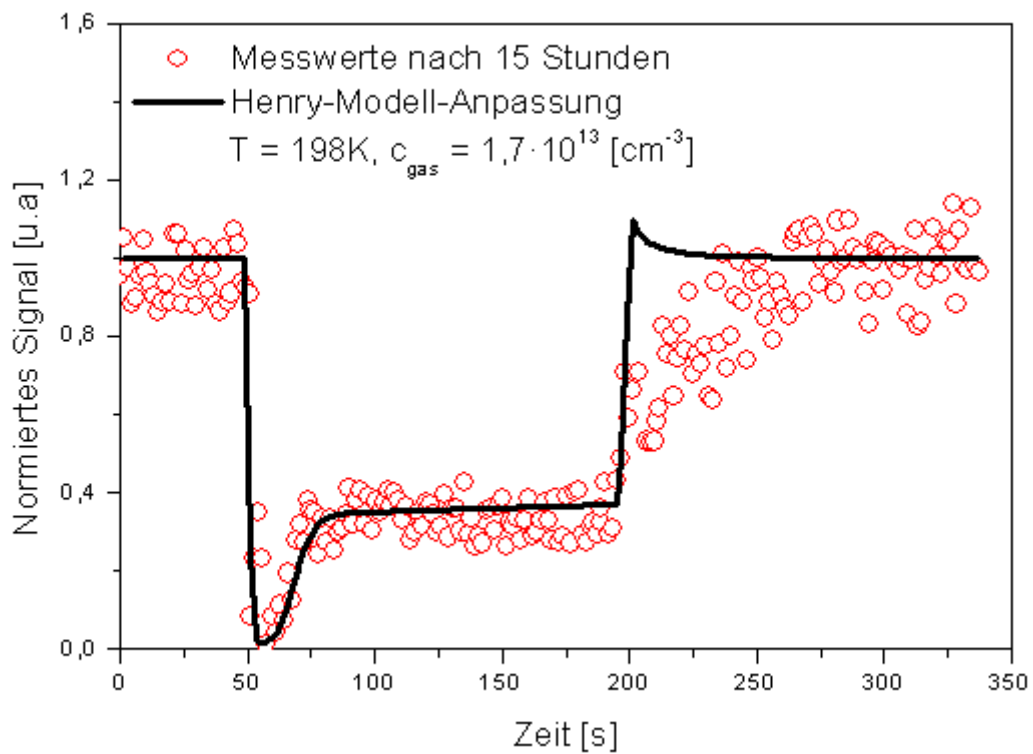


Abb. 5.2.6.5.a: Ameisensäure-Signal nach 5 Minuten Gaseinleitung.

**Abb. 5.2.6.5.b:** Ameisensäure-Signal nach 8 Stunden Gaseinleitung.**Abb. 5.2.6.5.c:** Ameisensäure-Signal nach 15 Stunden Gaseinleitung.

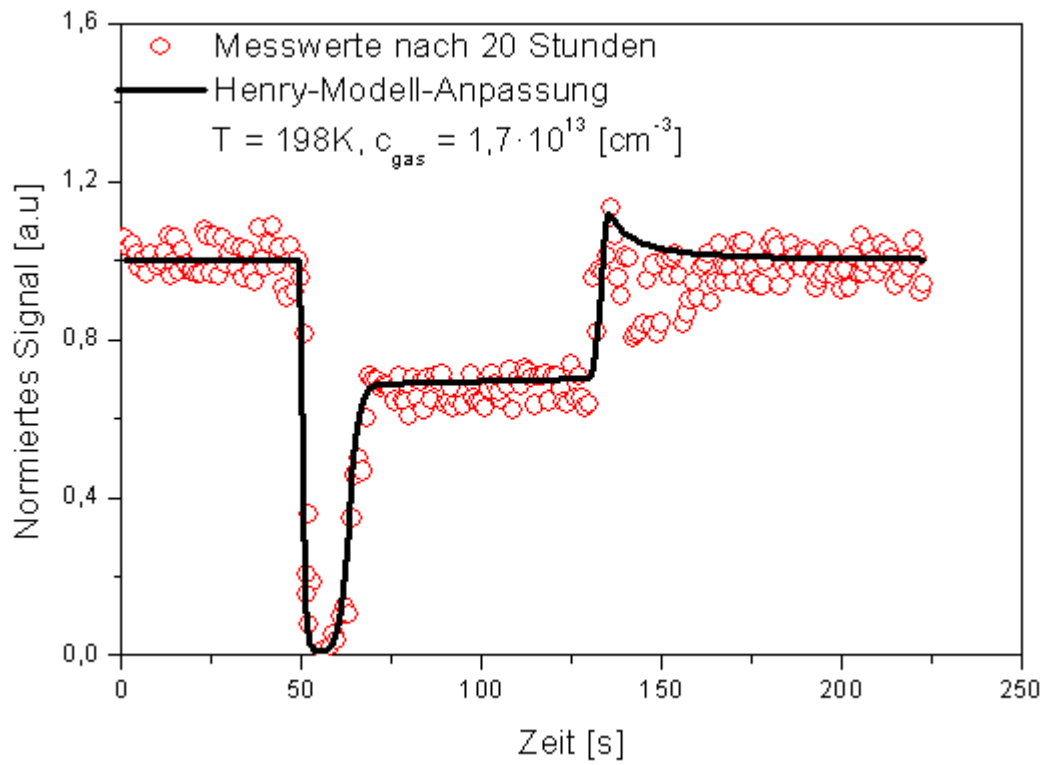


Abb. 5.2.6.5.d: Ameisensäure-Signal nach 20 Stunden Gaseinleitung.

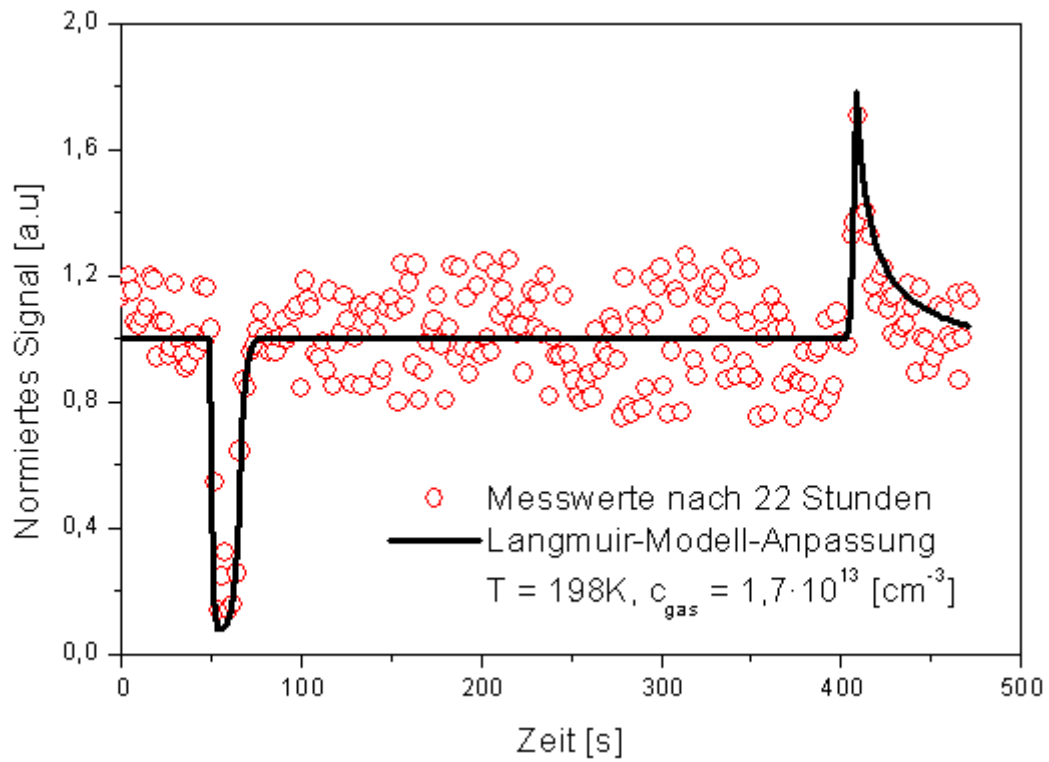


Abb. 5.2.6.5.e: Ameisensäure-Signal nach 22 Stunden Gaseinleitung.

Die Abhängigkeit des Flusses mit der Messzeit bei Temperatur von 198, 203 und 208 K ist graphisch in Abbildung 5.2.6.5.f dargestellt.

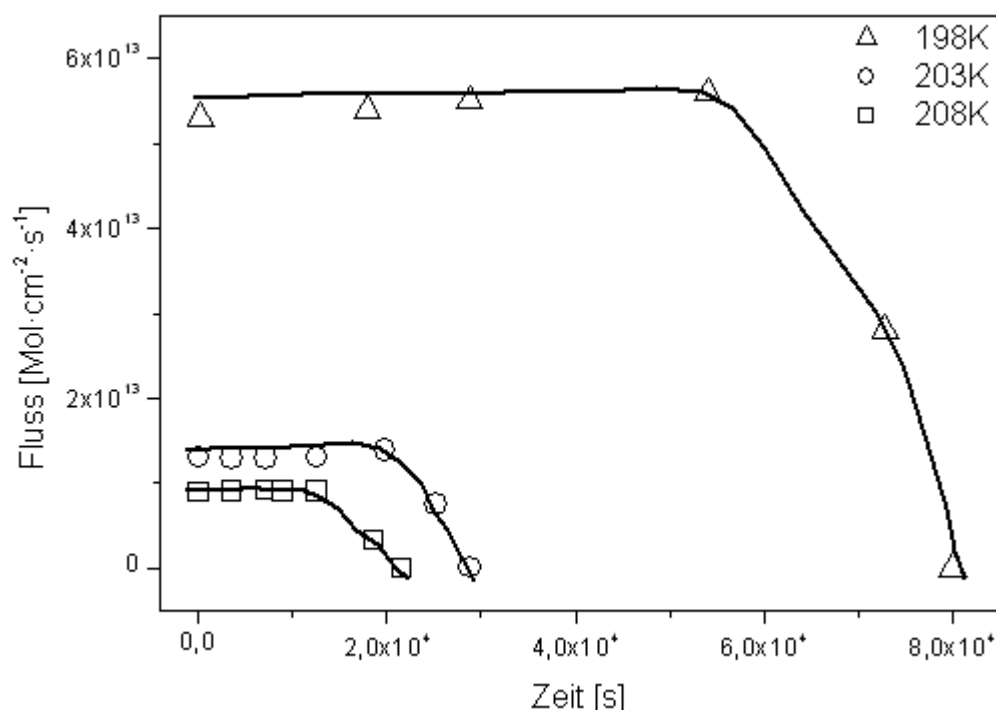


Abb. 5.2.6.5.f: Abhängigkeit des Flusses mit der Zeit bei verschiedenen Temperaturen.

In Abbildung 5.3.6.5.f wird der zeitliche Fluss der eingedrungenen Ameisensäure-Moleküle in Abhängigkeit der Temperatur berechnet. Die bei 198 K beobachteten Flüsse liegen im Vergleich zu den anderen beiden Temperaturen wesentlich höher. Es ist zu bemerken, dass der Fluss mit der Laborzeit konstant bleibt und dann wieder auf Null fällt. Die Sättigung des Eises mit Ameisensäure ist erreicht, wenn keine Aufnahme mehr stattfindet. In Tabelle der 5.2.6.5.a sind die berechneten Diffusionskonstanten bei den gemessenen Temperaturen zusammengefasst.

T [K]	D [cm ² ·s ⁻¹]
193	1,9·10⁻¹⁰
198	4,5·10⁻¹⁰
203	1,24·10⁻⁹
208	2,3·10⁻⁹
213	4,5·10⁻⁹

Tabb. 5.2.6.5.a: Diffusionskonstanten von Ameisensäure in Eis.

Die gefundenen Diffusionskonstanten werden im Kapitel 6 und 7 diskutiert und mit den Literatur-Werten verglichen.

Aus der Abhängigkeit der ermittelten Diffusionskonstanten mit der Temperatur wird die Aktivierungsenergie mit der Arrhenius-Formel nach folgender Auftragung berechnet.

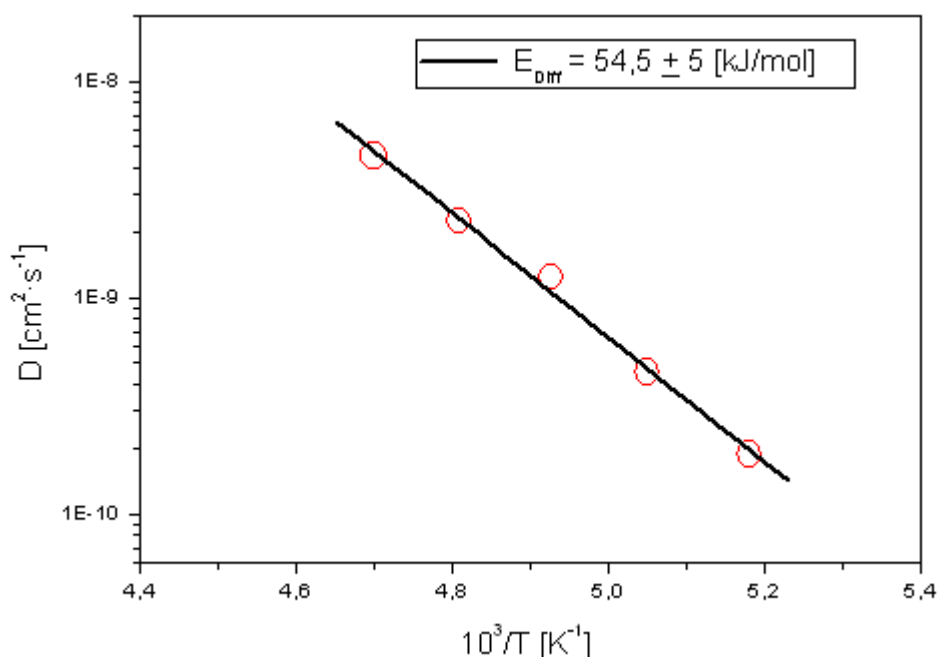


Abb. 5.2.6.5.g: Ermittlung der Aktivierungsenergie der Diffusion.

Aus der logarithmischen Auftragung von D gegen die inverse Temperatur ergibt sich eine Gerade, aus deren Steigung, multipliziert mit der Gaskonstante, der Betrag der Diffusionsenergie E_{diff} von $54,5 \pm 5 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$ resultiert.

Bei der Sättigung stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Ameisensäure in der Gasphase und den gelösten Teilchen ein. Daraus wird die Henry-Konstante K_H in $[\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}]$ berechnet. In der Tabelle 5.2.6.5.b sind die resultierenden Werte von K_H zusammengefasst.

T [K]	$K_H [\text{mol}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{l}^{-1}]$
193	$5,2\cdot 10^4$
198	$1,6\cdot 10^4$
203	$5,0\cdot 10^3$
208	$2,4\cdot 10^3$
213	$1,0\cdot 10^3$

Tabb. 5.2.6.5.b: Temperaturabhängige Henry-Konstanten von Ameisensäure in Eis.

Die Abhängigkeit der ermittelten Henry-Konstanten mit der Temperatur ist logarithmisch in der Abbildung 5.2.6.5.h graphisch dargestellt und daraus die Lösungsenthalpie von Ameisensäure in Eis bestimmt worden.

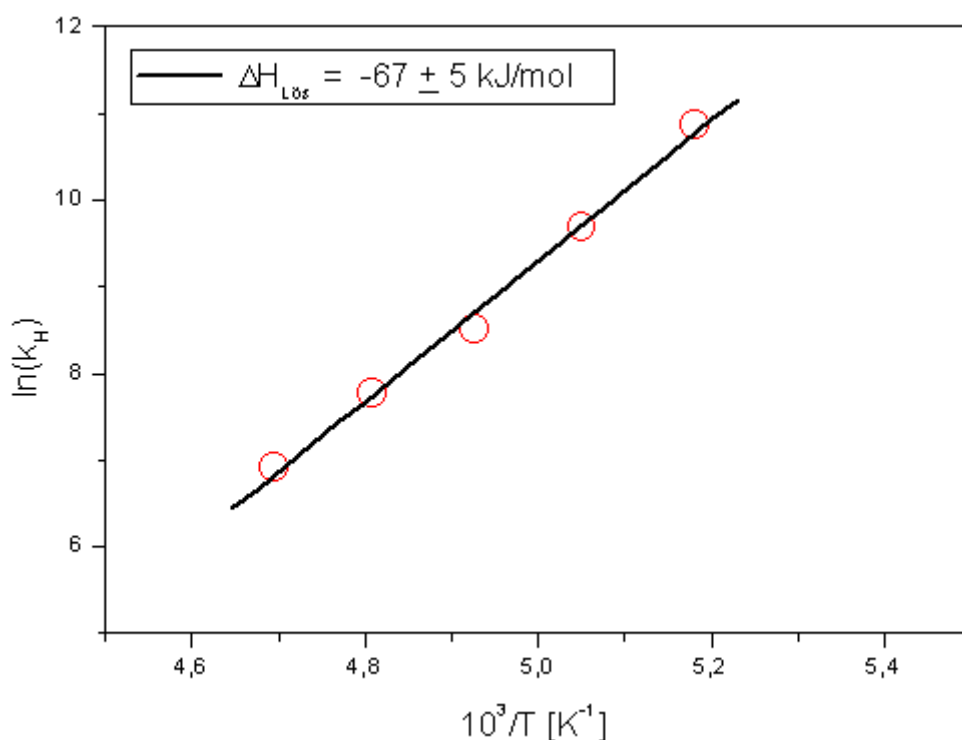


Abb. 5.2.6.5.h: Ermittlung Lösungsenthalpie von Ameisensäure in Eis.

Die hier bestimmte Lösungsenthalpie $\Delta H_{\text{Lös}}$, die bei der Lösung der Ameisensäure-Moleküle in Eis frei wird, beträgt $-67 \pm 5 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\text{]}$.

Die bisherigen Ergebnisse der Adsorption von Ameisensäure an Eisoberflächen mit den dazu beschriebenen Transportvorgängen im Bulk werden ausführlich im nächsten Kapitel zur Diskussion gestellt und anschließend mit der Literatur verglichen.

6. Diskussion der Ergebnisse und Literaturvergleich

6.1 Diskussion der ESEM-Ergebnisse

Die Darstellungen der ESEM-Bilder im Kapitel 5.1 zeigten zweifellos, dass die im Stömungsreaktor hergestellten Eiskristalle bei den hier verwendeten Temperaturen und Depositionsraten eine deutliche hexagonale Struktur besitzen. Die aus dem Wasserdampf in der ESEM-Messkammer auskondensierte Eisschicht, die bei den gleichen Temperatur- und Druckeinstellungen wie im Reaktor hergestellt wird, ist auf die temperaturabhängige Struktur und Größe der Eispartikeln untersucht worden. Man beobachtet mehrere Anordnungen der Eiskristalle zwischen 150 und 223 K, wobei zwischen amorph, kubisch-hexagonal und hexagonal unterschieden wird.

Bei Temperaturen zwischen 150 und 170 K wurde die amorphe Eisstruktur mit der Abbildung 5.1.a nachgewiesen. dabei konnte keine richtige Anordnung spezifiziert werden und man erkannte keine definierten Korngrenzen bei den Eispartikeln.

Diese amorphe Struktur wurde bereits experimentell durch elektronenmikroskopische Untersuchungen von Lissgarten in 1957 [Lissgarten et al., 1957] und später von Wahley [Whalley et al., 1982] nachgewiesen.

Die in dieser Arbeit durchgeführte Aufheizung der Eisschichten in 10K-Schritte auf 178 K ergibt eine Strukturtransformation der amorphen Eispartikel in die kubisch-hexagonale Anordnung. Es sind dabei einzelne Eiskörner zu erkennen, bei denen die metastabile kubische Struktur zu erkennen ist. Dabei nehmen die Kristalle eine runde Form an, die die gemischte hexagonal- kubische Anordnung darstellen. Dies entspricht der Abbildung 5.1.b Die kubische Eisstruktur konnte schon von Kumai im Jahre 1968 durch Elektronenmikroskopie beobachtet werden, wobei er im Bereich von 150 K und 180 K diese kubische Anordnung detektiert hatte [Kumai et al., 1968]. Die ersten experimentellen Untersuchungen von Keyser mittels elektronenmikroskopischer Bilder konnte die metastabile kubische Eisstruktur nachgewiesen werden. [Keyser et al., 1993].

In dieser Zeit war es noch nicht bekannt, dass diese Eisstruktur in den atmosphärischen Eiswolken vorkommt, bis erst im Jahre 2000 Riikonen durch Halo-Observation eine kubische Eisstruktur in der Atmosphäre bestätigen konnte. [Riikonen et al., 2000].

Diese Beobachtungen wurden von Schilling im Labor in 2006 durch Neutronenbeugung bei 180 K bestätigt. [Schilling et al., 2006].

Das Auftreten der rein hexagonalen Eisstruktur ist durch die Temperaturerhöhung bedingt. Zur Aufklärung dieser Struktur wurden experimentelle Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit durchgeführt. Diesbezüglich wurde die Eisoberfläche auf 223 K aufgewärmt und die Abbildungen 5.1.c, d und e erzeugt.

Durch die in den zuvor erwähnten Abbildungen beobachtete Umordnung der Kristallstruktur bei einer Temperaturerhöhung von 180 auf 223 K wurde bei 223 K zwischen den Eiskörnchen Brückenbildungen betrachtet, die eine Verzerrung der Kristallgrenzen hervorrufen. Die Größe der Eispartikel nahm temperaturabhängig ab und die Eisoberfläche schrumpfte bei 222 K zusammen.

Diese Feststellungen wurden schon in 1993 von Keyser durch ESEM-Untersuchungen der Eisporosität publiziert und mit Bildern eines Eisfilms zwischen 200 und 230 K mit belegt. [Keyser et al., 1993]. Hierbei könnte ein Vergleich der in dieser Arbeit betrachteten ESEM-Aufnahmen mit Keyser's Bildern von Bedeutung sein und zur Bestätigung der Richtigkeit der diskutierten Ergebnisse beitragen. Diesbezüglich werden in diesem Abschnitt Abbildungen 6.1.a,b,c und d angezeigt.

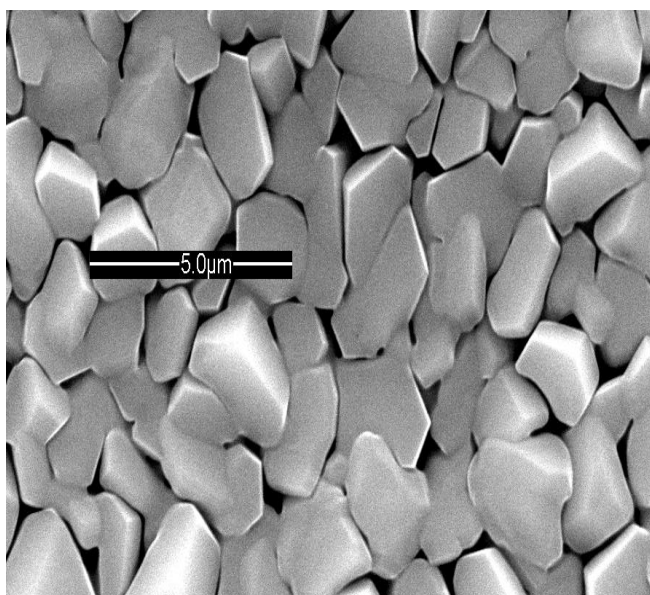


Abb. 6.1.a: ESEM-Bild bei 198 K
[Diese Arbeit]

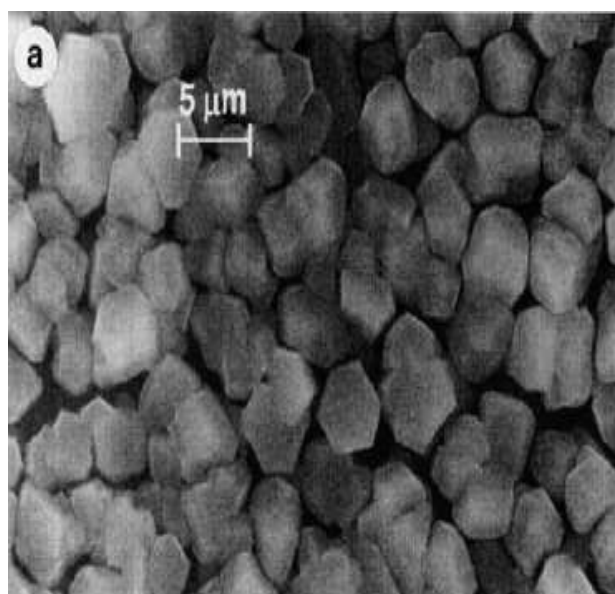


Abb. 6.1.b: ESEM-Bild bei 200 K
[Keyser et al., 1993].

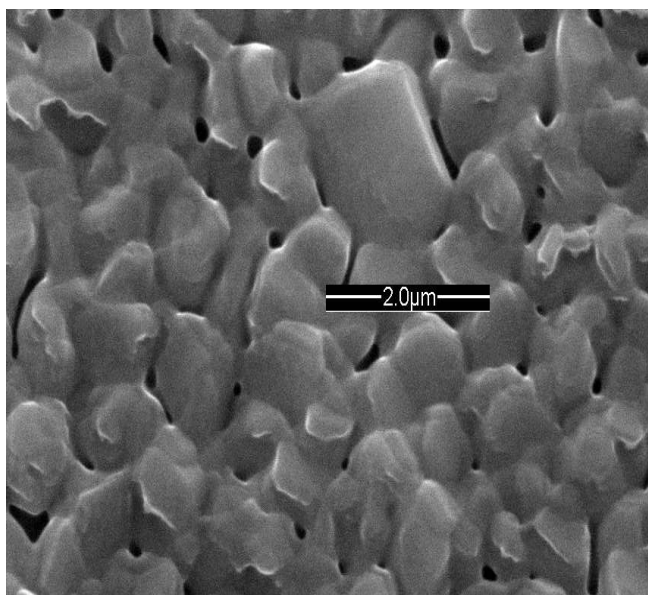


Abb. 6.1.c: ESEM-Bild bei 222 K
[Diese Arbeit]

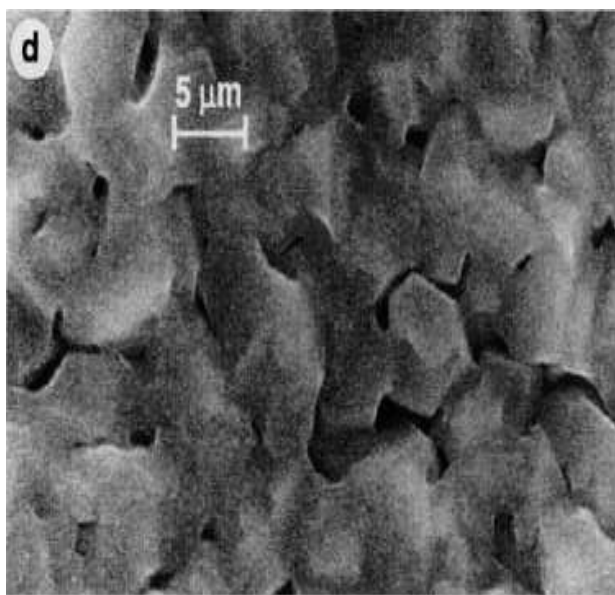


Abb. 6.1.d: ESEM-Bild bei 230 K
[Keyser et al., 1993].

Die von Keyser angegebenen Temperaturen und Drucken der Eisherstellung sind in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit verwendeten Bildinformationen. Abbildungen 6.1.a und b sind fast identisch. Sie zeigen eine hexagonale Eisstruktur bei 198 und 200 K und weisen eine Partikelgröße zwischen 1 und 3 μm auf. Es sind definierte Grenzen zwischen den Eiskörnern zu erkennen.

Mit der Erwärmung der Eisschichten auf 223 und 230 K verschwinden die Partikelgrenzen, die Partikelgröße wird kleiner und die dargestellte Oberfläche wird instabil in der hexagonalen Struktur, hervorgerufen durch den einsetzenden Schmelzvorgang. Diese Beobachtung sind in Abbildungen 6.1.c und d zu erkennen.

Die in dieser Arbeit gezeigten ESEM-Bilder und deren Literaturvergleich stellen einen Beweis für die Richtigkeit der vorhergesagten hexagonalen Eisstruktur bei Temperaturen zwischen 200 und 223 K dar. Sie erklären die Eismodifikation der im Stömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 200 und 223 K untersuchten Eisoberflächen und schließen die Diskussion über das Vorhandensein der kubischen Eisstruktur über 200 K aus.

Die Interpretation der Messungen der Adsorption von organischen Verbindungen auf die hexagonale Eismodifikation, die für die Chemie der atmosphärischen Wolken sehr relevant ist, wird im nächsten Kapitel näher behandelt.

6.2 Diskussion der Essigsäure-Ergebnisse

Essigsäure wurde im Strömungsreaktor in einem Konzentrationsbereich zwischen $5 \cdot 10^{10}$ und $2 \cdot 10^{13} \text{ [cm}^{-3}\text{]}$ und bei Temperaturen zwischen 188 und 228 K untersucht. Diese breite Spanne von Konzentration und Temperatur ermöglicht die Untersuchung der auftretenden monomeren und dimeren Essigsäure unabhängig voneinander, was zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie der jeweiligen Verbindung führt.

Bei kleinerer Konzentration und höher Temperatur liegen die Essigsäure-Moleküle im Reaktor nahezu in monomerer Form vor. Ferner werden bei diesen Konzentrations- und Temperaturverhältnissen nur ein Adsorptions -Dedorptionsprozess an der Oberfläche des Eises ohne Transportvorgänge in den Bulk beobachtet. Diesbezüglich wird dieser Vorgang thermodynamisch mit der Langmuir-Theorie ausgewertet. Die dabei bestimmte Adsorptionseenthalpie beträgt $-52 \text{ [kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{]}$. Abbildung 6.2.a beschreibt den möglichen Bindungsmechanismus der Adsorption von Essigsäure auf Eis.

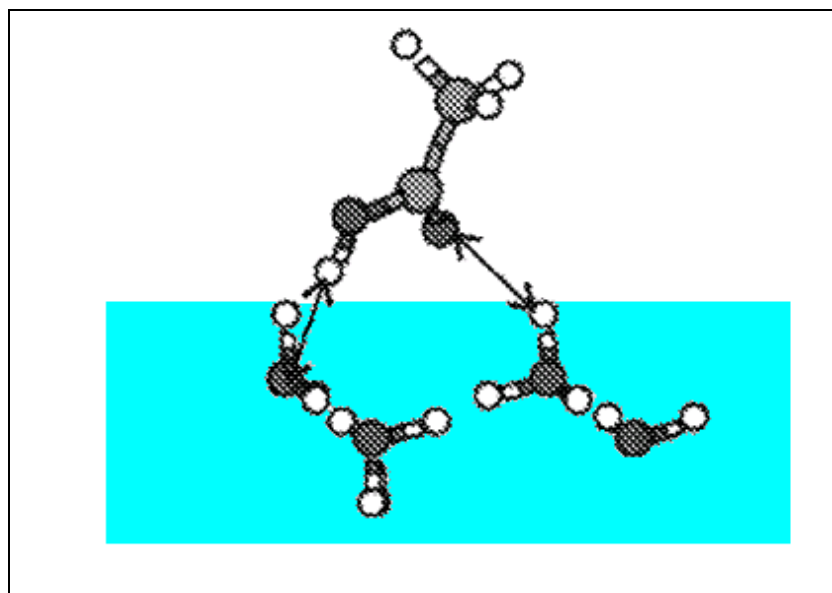


Abb. 6.2.a: Wechselwirkung monomerer Essigsäure mit Eis. (Nach Picaud et al., 2002).

Die Wechselwirkung der monomeren Essigsäure mit Wassermoleküle des Eises erfolgt über Wasserstoffbrückenbindungen. In Abbildung 6.2.a werden zwei mögliche Bindungen dieser Art mit Pfeilen angezeigt.

Die theoretische Bindungsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen beträgt etwa -24 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. [Coulson, C. 1969]. Die in dieser Arbeit beobachtete Adsorption von monomerer Essigsäure auf Eisoberfläche erfolgt möglicherweise durch zwei gleichzeitige Wasserstoffbrückenbindungen. Der experimentell gefundene Wert der Adsorptionseenthalpie monomerer Essigsäure von -51 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ lässt sich in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von -48 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ vergleichen.

Die dimeren Essigsäure werden auf der Eisoberfläche möglicherweise nach dem in Abbildung 6.2.b dargestellten Bindungsschema adsorbiert.

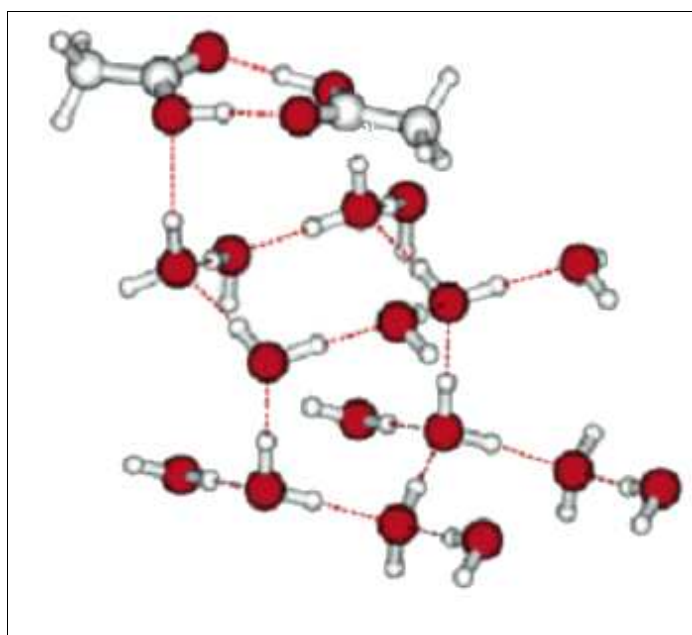


Abb. 6.2.b: Wechselwirkung dimerer Essigsäure mit Eis. (Nach Allouche et al., 2006).

Die Moleküle dimerer Essigsäure haften über eine einzige Wasserstoffbrückenbindung an der Oberfläche des Eises. Die dabei theoretisch berechnete Bindungsenergie einer Wasserstoffbrücken-Bindung beträgt -24 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$, wobei der experimentelle Wert der Adsorptionseenthalpie bei -23 ± 3 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ liegt.

Die unterschiedlichen Temperaturbereiche der Messungen ergaben verschiedene Oberflächenbelegungen. Für die ermittelten Oberflächenbelegungen werden die monomeren und dimeren Essigsäure-Messungen kinetisch mit dem Simulationsprogramm ausgewertet. Dabei wurden die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption und Desorption angepasst. Es ergab sich für alle Temperaturen ein konstanter Wert von $k_{\text{ads}} = (3\pm 0,5) \cdot 10^{-13} [\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}]$.

Die Adsorptionsenthalpie entspricht der Aktivierungsenergie der Desorption. Wenn für die Adsorption keine Aktivierungsenergie benötigt wird, so wird sie aus den angepassten, temperaturabhängigen k_{des} -Werten bestimmt. Die resultierenden Energien bestätigen die vorausgefunden thermodynamischen Ergebnisse und liegen für die Monomeren bei 53 und für die Dimeren bei 24 [kJ·mol⁻¹].

Das stark temperaturabhängige Monomer-Dimer-Verhältnis verursacht bei der Adsorption der Essigsäure auf Eis einen Energieunterschied von ca. 30 [kJ·mol⁻¹]. Bei tieferer Temperatur ist die Adsorption durch eine einzige Wasserstoffbrückenbindung begünstigt und es wird weniger Energie freigegeben, um die dimeren Teilchen zu adsorbieren. Der Desorptionsvorgang ist dabei schneller und wird über die Geschwindigkeitskonstante k_{des} kontrolliert.

Die Anzahl der monomeren Teilchen nimmt mit Temperaturerhöhung zu, dabei steigt der Wert der Adsorptionsenthalpie. Diese wurde mit BET-Berechnungen nachgewiesen, indem man tatsächlich einen Anstieg der Adsorptionsenthalpie mit der Erhöhung der monomeren Anteile beobachtete.

Diese Beobachtungen der Abhängigkeit der Adsorptionsenthalpie mit der Temperatur sind in kleinen Konzentrationsbereichen möglich, wobei bei der Erhöhung der Essigsäure-Konzentration weitere Effekte wie Löslichkeit an der Oberfläche, Bulkdifusion und Eisschmelze auftreten können. Diesbezüglich wurden in diesem Arbeitsabschnitt Konzentrationen bis 10¹² [cm⁻³] verwendet. Diese Überlegungen wurden von Crowley im Jahre 2008 berücksichtigt, wobei er monomere Essigsäure experimentell im Strömungsreaktor bei Konzentrationen zwischen 10¹⁰ und 10¹¹ [cm⁻³] untersuchte. [Crowley et al., 2008].

Die von Crowley ermittelte Adsorptionsenthalpie monomerer Essigsäure auf Eis bei Temperaturen zwischen 187 und 227 K beträgt -55±3 [kJ·mol⁻¹]. Die Auswertungen wurden mit Langmuir durchgeführt. Die dabei ermittelten Langmuir-Konstanten weichen um eine Zehnerpotenz von den in dieser Arbeit gezeigten Werten ab. Die von Crowley angegebene Oberflächenbelegung von (2,4±0,6) 10¹⁴ [cm⁻²] stimmt mit der in dieser Arbeit experimentell ermittelten $c_{\text{s,max}}$ von 3·10¹⁴ [cm⁻²] überein.

Mit der gleichen Messmethode wurde Essigsäure im Strömungsreaktor bei Temperaturen zwischen 222 und 245 K und Konzentrationen zwischen 5·10¹² und 5·10¹³ [cm⁻³] von Abbatt untersucht. [Abbatt et al., 2002].

Die von Abbatt gefundenen Werte der Oberflächenbelegungen sind mit den innerhalb dieser Arbeit ermittelten Werten gut vergleichbar. Die dabei bestimmte Adsorptionseenthalpie liegt bei $-73 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Abbatt geht davon aus, dass alle im Reaktor vorkommenden Essigsäure-Moleküle in monomerer Form vorliegen. Diese Berechnungen sind im Widerspruch zu den in dieser Arbeit angegebenen Monomeren-Verhältnissen, wobei unsere Rechnungen zeigen, dass bei dieser Konzentration die Essigsäure größtenteils in dimerer Form vorliegt. In dem Konzentrationsbereich bis $10^{14} \text{ [cm}^{-3}]$ der Arbeiten von Abbatt finden neben Adsorptionsvorgängen, nach unseren experimentellen Beobachtungen, Lösungsprozesse statt, die, wie nachfolgend diskutiert, einen Erklärungsansatz für die von Abbatt gefundene Adsorptionseenthalpie bieten. Die Literaturangaben der experimentell gefundenen Adsorptionseenthalpien der Monomeren mit den in dieser Arbeit ermittelten Daten sind in der Abbildung 6.2.c dargestellt.

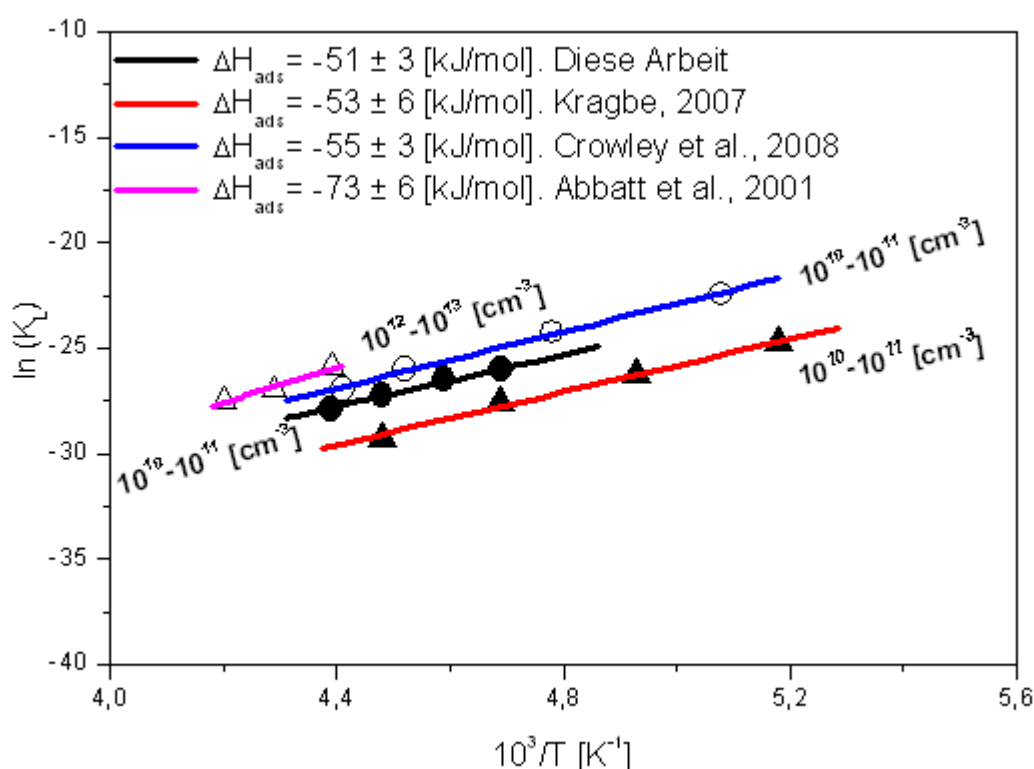


Abb. 6.2.c: Darstellung der Literaturdaten der Adsorptionseenthalpie für Essigsäure.

Neben den experimentellen Untersuchungen wurde in der Literatur die Adsorption von monomerer Essigsäure auf Eis theoretisch berechnet. Dabei wurde die Geometrie der Adsorptionsbindungen der Carboxylgruppe mit Wasser ausführlich diskutiert und die HO··H-Bindungslänge berechnet. [Allouche et al., 2005].

Allouche kennzeichnet den Adsorptionsprozess von monomerer Essigsäure auf Wassermolekülen durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen und kalkuliert durch quantenmechanische Berechnungen der OH-Bindungslänge und Bindungsenergie einen Wert für die Adsorptionseenthalpie von $-67 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Dieser weicht um $10 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ vom experimentell ermittelten Wert ab und liegt näher zu dem von Abbatt gefundenen Wert.

Die dynamischen Simulationen von Picaud beschreiben die Wechselwirkung von jedem monomeren Essigsäure-Molekül durch Bindung mit zwei Wassermolekülen. Die dabei berechnete Adsorptionsenergie beträgt $-57 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ und ist in guter Näherung mit dem in dieser Arbeit experimentell gefundenen Wert. [Picaud et al., 2002].

Die dimere Essigsäure wurde in der Literatur experimentell wenig betrachtet, da fast alle Forschungsarbeiten von einer Adsorption monomerer Essigsäure auf Eis ausgingen. Die einzige experimentelle Literaturangabe der Adsorption dimerer Essigsäure auf Eis im Strömungsreaktor wurde von Picaud veröffentlicht. [Picaud et al., 2005]. Das von Picaud gewählte Konzentrationsintervall variiert zwischen $2\cdot 10^{11}$ und $5\cdot 10^{12} \text{ [cm}^{-3}]$ und die Temperaturen zwischen 193 und 223 K. Die Autoren nehmen an, dass unter diesen Bedingungen alle Essigsäure-Moleküle in dimerer Form vorliegen. Ausgewertet mit BET-Isothermen wird die Adsorptionseenthalpie berechnet. Diese zeigten einen Anstieg mit erhöhter Temperatur; für 193 K liegt die Enthalpie bei $31\pm 2,4$ und für 223 K bei $36\pm 6 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Diese Erkenntnisse stimmen teilweise mit den in der vorliegenden Arbeit gefundenen Ergebnisse der dimeren Essigsäure überein, wobei die Essigsäure-Moleküle bei dem von Picaud angegebenen Temperatur-Konzentrations-Bereich eigentlich nicht nur in dimerer Form vorliegen. Diese Tatsache erklärt die von Picaud mit der Temperatur ansteigende Adsorptionseenthalpie, die dann in dem Fehlerintervall mit der in dieser Arbeit anhand der BET-Methode berechneten Energie zwischen -28 und $-44 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ übereinstimmt.

Die bisherig diskutierten und mit der Literatur verglichenen Messergebnisse bieten einen Erklärungsansatz für die bisherigen unterschiedlichen Beobachtungen von Essigsäure auf Eis bei Konzentrationen zwischen 10^{10} und $10^{12} \text{ [cm}^{-3}]$. Zur Aufklärung von Löslichkeit und Diffusionsprozessen wurden in dieser Arbeit zusätzliche Messungen bei hohen Essigsäure-Konzentrationen zwischen $1\cdot 10^{13}$ und $2\cdot 10^{13} \text{ [cm}^{-3}]$ durchgeführt. Die dabei beobachteten Ergebnissen wurden anschließend mit dem entwickelten Kinetik-Henry-Modell analysiert.

Der in Abbildung 5.2.6.3.a dargestellte Adsorptionspeak des Messsignals zeigt eine Abnahme der Höhe des Anfangsniveaus, während ein konstant kontinuierlicher Nettofluss in die kondensierte Phase zu erkennen ist. Diese Beobachtung ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die adsorbierten Essigsäure-Moleküle direkt von der kondensierten Phase aufgenommen werden und in das Eisinnere diffundieren. Diese Bulkdiffusion ist einerseits durch den hohen Konzentrationsgradienten auf der Oberfläche bedingt, andererseits wird dies durch die Dissoziation der adsorbierten Teilchen veranlasst. Für die Veranschaulichung dieser Annahmen ist Abbildung 6.2.d dargestellt.

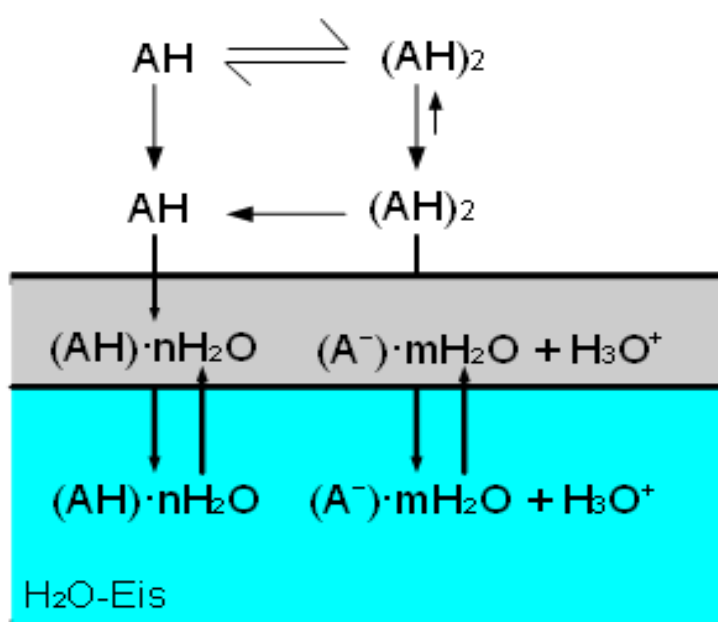


Abb. 6.2.d: Beschreibung der möglichen Adsorptions- und Transportvorgänge monomerer und dimerer Essigsäure auf einer Eisoberfläche.

Die Essigsäure-Moleküle, die bei der Konzentration von $2 \cdot 10^{13} \text{ [cm}^{-3}]$ untersucht wurden, liegen ausschließlich in dimerer Form vor. Die an der Eisoberfläche adsorbierten dimeren Teilchen der Säure verlassen in kleinen Mengen als Dimere die Oberfläche der festen Phase. Der Großteil dissoziiert zu Monomeren mit einem Wasserstoffaustauschprozess. Dieser wurde mit einer deuterierten Eisoberfläche nachgewiesen [Behr et al., 2002]. Die dissoziierten Moleküle dringen in die Bulkphase ein und diffundieren in das Innere der Eisschichten. Später desorbieren die diffundierten Teilchen als Monomere und treten in die Gasphase zurück. Durch die hohe Konzentration der diffundierten Teilchen, die im wesentlichen in dissoziierter Form vorliegen, kommt es hinsichtlich der Lösungsenthalpie zum Aufschmelzen des Eises.

Diese Annahme begründet sich auf dem in Abbildung 6.2.e dargestellten Messsignal, wobei die unterschiedlichen Diffusionsmöglichkeiten in Eis und der Lösung gekennzeichnet sind.

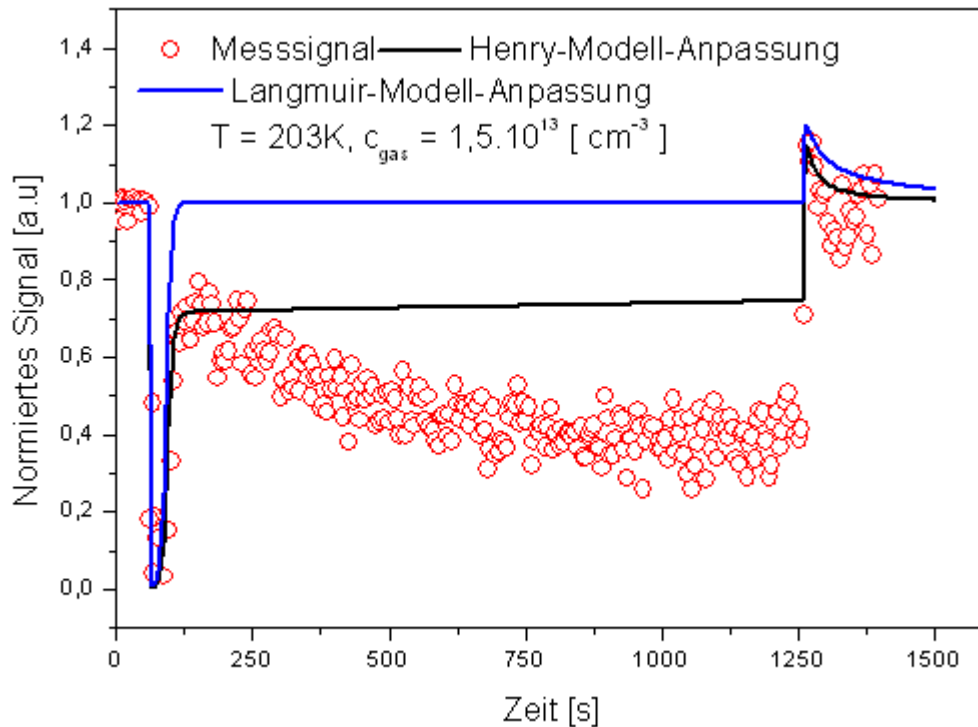


Abb. 6.2.d: Beschreibung der möglichen Diffusionvorgänge.

Die mit rot dargestellten Messpunkte beschreiben den Diffusionsprozess in teilweise geschmolzenem Eis, wobei die mit Schwarz angezeigte Henry-Anpassung eine Diffusion in ungeschmolzenem Eis beschreibt. Die normale Adsorption ohne Diffusionvorgang wird mit der Langmuir-Anpassung in Blau beschrieben. Der fallende Verlauf der Messpunkte unter der Henry-Anpassung zeigt eine Diffusion der Moleküle, wobei die Zunahme des zeitlichen Flusses auf ein Aufschmelzen des Eises hindeutet.

Diese Beobachtung wurde ebenfalls 2005 von McNeill bei der Untersuchung von HCl-Diffusion in Eis in Stömungsreaktor gemacht. [McNeill, 2005]. Bei einer Temperatur von -77°C und HCl-Konzentration von $8 \cdot 10^{10} [\text{cm}^{-3}]$ ($7 \cdot 10^{-7}$ Tor) werden HCl-Messsignale erhalten, bei dem die Adsorption und die Diffusion bei unterschiedlichen Eiszustände beschrieben werden.

Der gesamte Verlauf der Wechselwirkung von Essigsäure mit Eis wurde in Kapitel 5.2.5 kinetisch durch die Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Prozesse untersucht. Abbildung 6.2.f zeigt die Teilprozesse mit deren Geschwindigkeitskonstanten.

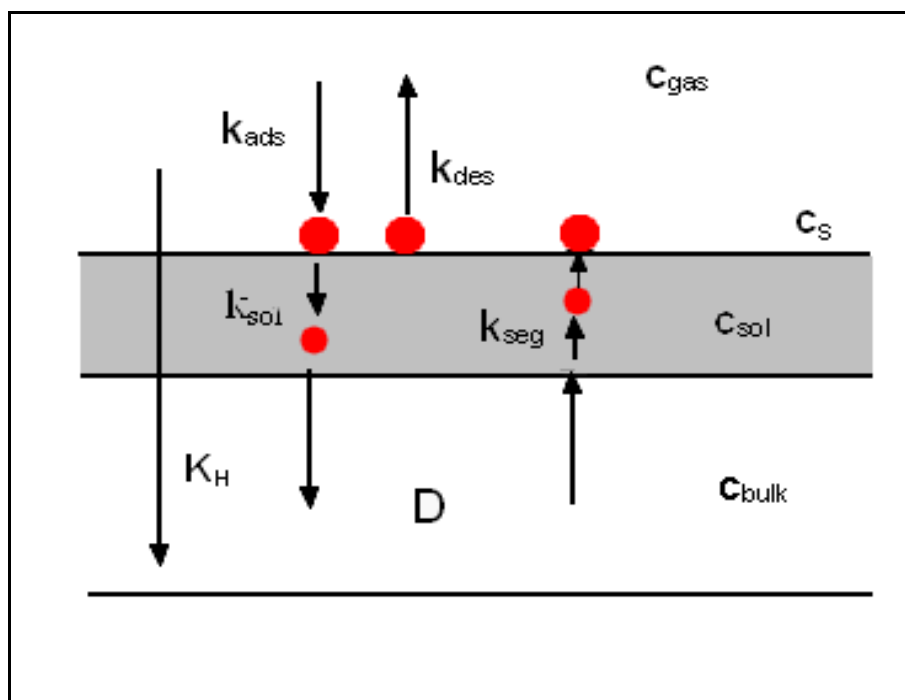


Abb. 6.2.f: Kinetische Beschreibung der Adsorptions- und Diffusionvorgänge.

Die kinetischen Auswertungen der Messungen für Temperaturen zwischen 198 und 218 K und Konzentrationen zwischen $1 \cdot 10^{13}$ und $2 \cdot 10^{13}$ [cm⁻³] erfolgten durch die Anpassungen der Adsorptions-Desorptionspeaks. Dieser wird durch die numerischen Variationen der Geschwindigkeitskonstanten k_{sol} und k_{seg} der Teilprozesse des Durchtritts in den Bulk bestimmt. Für das Eindringen in den Bulk wird eine Aktivierungsenergie E_{sol} von -40 [kJ·mol⁻¹] benötigt. Diese wird aus der freiwerdenden Energie $\Delta H_{lös}$ von -71 [kJ·mol⁻¹] aus dem Lösungsprozess der Essigsäure-Moleküle in Eis gewonnen. Die Lösungsenthalpie wird aus der Abhängigkeit der Henry-Konstanten K_H mit der Temperatur bestimmt. Für den Rückkehrmechanismus wird eine ungefähr gleiche Aktivierungsenergie wie E_{sol} benötigt. Diese ist E_{seg} und beträgt 44 [kJ·mol⁻¹]. Die Diffusion der Teilchen in der kondensierten Phase wird durch eine Aktivierungsenergie veranlasst. Diese ist aus der Abhängigkeit der Diffusionskonstante D mit der Temperatur ermittelt worden und beträgt 49 [kJ·mol⁻¹]. Über die Diffusion der Essigsäure in Eis und deren temperaturabhängigen Diffusionskonstanten wurden in der Literatur selten berichtet.

Der einzige ermittelte Wert für die Diffusionskonstante von Essigsäure in Eis in Abhängigkeit der Temperatur ist von Livingston angegeben. [Livingston et al., 2001]. Dieser ist mit den Diffusionskonstanten anderer Substanzen und deren Aktivierungsenergien, die numerisch auf den aufgezeichneten Geraden gezeigt sind, in Abbildung 6.2.g graphisch dargestellt.

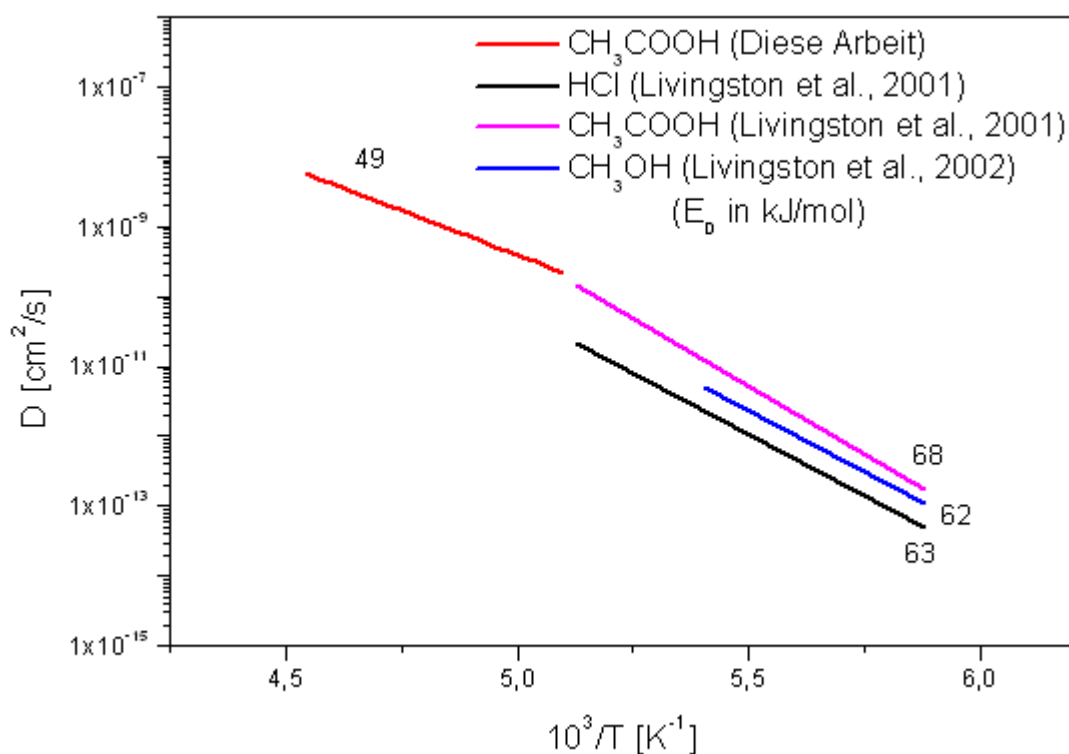


Abb. 6.2.g: Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien von CH_3COOH , HCl und CH_3OH .

Wie in Abbildung 6.2.g gezeigt ist, liegen die Messpunkte von Livingston in einem anderen Temperaturbereich als die in dieser Arbeit untersuchten Messungen. Die in Livingston's Arbeit angegebenen Temperaturen liegen zwischen 170 und 194 K, wohingegen sich der innerhalb dieser Arbeit untersuchte Temperaturbereich von 198 bis 218 K erstreckt.

Die Aktivierungsenergien weichen um $21 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ voneinander ab. Eine mögliche Erklärung für die in dieser Arbeit bestimmte niedrige Diffusionsenergie könnte auf ein teilweises Aufschmelzen des Eises hindeuten, da die geringen Bindungskräfte zwischen den Molekülen die Diffusion begünstigen. Für die anderen Substanzen sind die Aktivierungsenergien größer und deuten auf einen langsamen Diffusionsprozess hin.

Die gesamte benötigte Energie des Lösungsprozesses, beginnend von der Adsorption von Essigsäure an der Oberfläche bis in die kondensierte Phase hinein, wird durch die Ermittlung der Lösungsenthalpie thermodynamisch bestimmt. Diese Energie wird durch die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten bestimmt. Diese Konstante K_H wird durch die Bulkkonzentration, beim Erreichen der Sättigung und des Partialdruckes berechnet. Der Lösungsvorgang der Essigsäure-Moleküle in Eis gibt eine Enthalpie von $-71 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ frei.

Ausgehend von der Tatsache, dass Essigsäure in Eis solvatisiert wird, wurden von Picaud theoretische Berechnungen mit molekular-dynamischen Simulationen durchgeführt. Diese ergaben bei kompletter Solvation der Molekülen in Eis einen Wert von $-75 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ für die potentielle Energie. [Picaud et al., 2002]. Dieser Betrag der potentiellen Energie entspricht in etwa vier Wasserstoffbindungen. Diese Bindungen mit den Wassermolekülen, die in Eis hexagonaler Form miteinander durch H-Brückenbindungen verbunden sind, ermöglichen dann eine Umordnung in der kondensierten Phase und es kommt zu einer teilweisen Schmelze des Eises. Diese Umstrukturierung in den Bindungen der Eismoleküle erleichtert die Diffusion entlang der Schichten. Diesbezüglich wird der Diffusionsprozess schneller ablaufen und die Diffusionskonstanten liegen in einem Intervall zwischen fest und flüssig.

Diese Ergebnisse werden nochmal im Kapitel 7 in einer Energiebilanz zusammengefasst.

6.3 Diskussion der Ameisensäure-Ergebnisse

Erwartungsgemäß beobachtet man bei den dargestellten Ergebnissen der Wechselwirkung von Ameisensäure mit Eis im Vergleich zur Essigsäure-Adsorption auf der gleichen Oberfläche ähnliche physikalische Prozesse mit kleinen Abweichungen.

Der Monomer-Dimereffekt bei Ameisensäure ist zu beobachten bei der Untersuchung der Substanz bei geringen Konzentrationen. Die Adsorption verläuft ähnlich, wie bei Essigsäure durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den Wassermolekülen des Eises und ist in der Abbildung 6.3.a und b dargestellt.

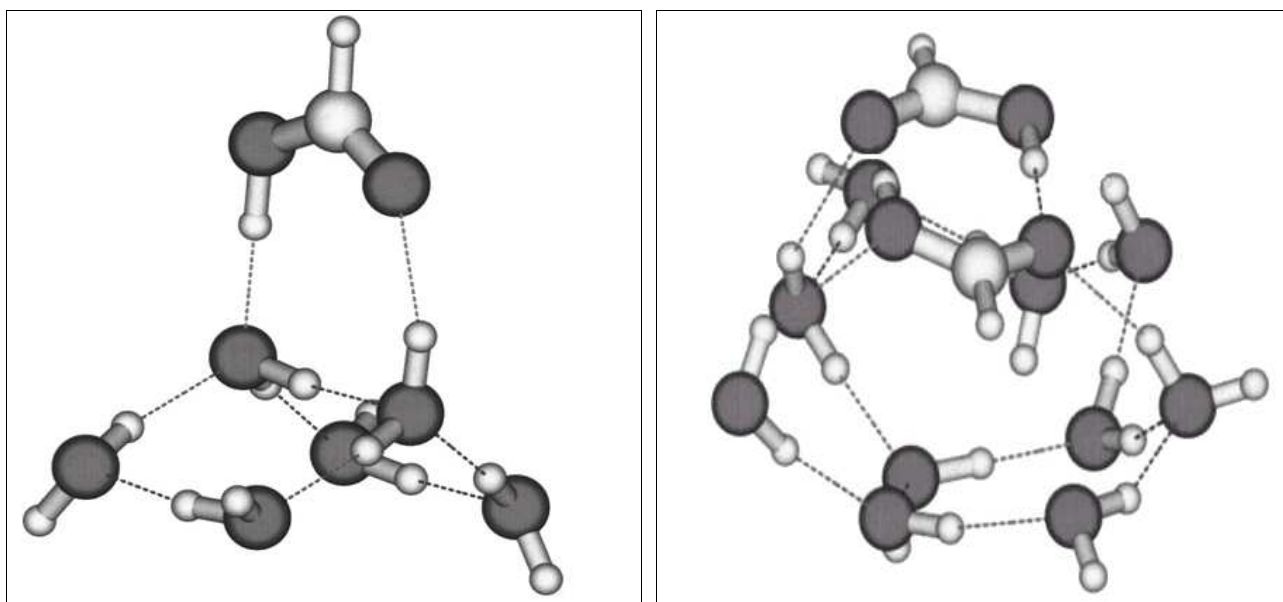


Abb. 6.3.a: monomere Ameisensäure auf Eis. **Abb. 6.3.b:** dimere Ameisensäure auf Eis.
[Allouche et al., 2005].

Bei den Monomeren werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen mit der Eisoberfläche ausgebildet, bei den Dimeren hingegen ist nur eine zu finden.

In der gleichen Weise, wie bei Essigsäure, wurden die Adsorptionsenthalpien mit der Langmuir-Theorie thermodynamisch ermittelt. Die kinetischen Auswertungen wurden mit dem Langmuir-Modell gemacht, und die Enthalpie der reversiblen Adsorption wurde durch die Desorptionsenergie bestimmt. Diese Ergebnisse sind mit der zugänglichen Literatur in Tabelle 6.3.c zum Vergleich zusammengefasst.

T_{Mess} [K]	Konz [cm^{-3}]	Auswertung	ΔH_{ads} [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Literatur
188 – 203	$8\cdot 10^{11} - 4\cdot 10^{12}$	Thermo / Dim	-19 ± 4	<i>Diese Arbeit</i>
208 – 223	$10^{11} - 8\cdot 10^{11}$	Thermo / Mon	-48 ± 3	
188 – 203	$8\cdot 10^{11} - 4\cdot 10^{12}$	Kin / Dim	$E_a = 50 \pm 3$	
208 – 223	$10^{11} - 8\cdot 10^{11}$	Kin / Mon	$E_a = 21 \pm 5$	
187 – 221	$10^{10} - 2\cdot 10^{11}$	Monomere	-51 ± 3	<i>Crowley et al., 2008</i>
0 – 300	---	Theor-Spektro / Dim	$E_{\text{pot}} = 23$	<i>Allouche et al., 2005</i>
---	---	Theor. Berech / Mon	-57	<i>Picaud et al., 2002</i>
---	---	Theor. Berech/ Dim	-20	

Tab. 6.3.a: Ergebnisse für die Adsorptionsenthalpie von CHOOH auf Eis.

Die in Tabelle 6.3.a aufgeführten theoretischen und experimentellen Literaturergebnisse der Adsorption von monomerer und dimerer CHOOH auf Eis zeigen eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gefundenen Resultaten. Die bei tiefer Konzentration und höhere Temperatur untersuchte Adsorption der Monomeren ergibt eine Adsorptionsenthalpie in Höhe von $-48 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Diese resultiert aus zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Carboxylgruppe der Ameisensäure und Wasserstoffmolekülen des Wassers. Mit der gleichen Messmethode wird von Crowley ein Betrag von $-51 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ für die Adsorptionsenthalpie angegeben. [Crowley et al., 2008]. Dieser repräsentiert die energetische Wechselwirkung monomerer Ameisensäure mit Eis. Die über zwei Wasserstoffbrückenbindungen von Picaud durchgeführten molekulardynamischen Simulationen ergeben für die Adsorption der Monomeren $-57 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ und bestätigen die experimentell bestimmten Werte. [Picaud et al., 2002]. In dieser Arbeit wird die thermodynamisch ermittelte Adsorptionsenthalpie von $-48 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ durch numerische Anpassung der Adsorption- und Desorptionspeaks mit einer resultierenden Aktivierungsenergie von $50 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ bestätigt.

Die thermodynamisch bestimmte Adsorptionsenthalpie der dimeren Ameisensäure beträgt $-19 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Die numerisch angepasste Aktivierungsenergie der Desorption von 21 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ bestätigt dieses Resultat.

Die Tatsache, dass Ameisensäure-Dimere an der Eisoberfläche mit einer einzigen O...H-Bindung physisorbiert, wird in der Literatur von Allouche durch spektroskopische Untersuchungen der OH-Bande nachgewiesen. [Allouche et al., 2005]. Die dabei berechnete potentielle Energie der Bildung einer Wasserstoffbindung mit der Carboxylgruppe beträgt 23 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$.

Mit der BET-Isotherme werden einerseits die Ergebnisse der Langmuir-Auswertung bestätigt, andererseits wird die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsenthalpie in Abhängigkeit des monomeren bzw. dimeren Anteils angegeben. Die Ergebnisse sind mit den Literaturwerten in Tabelle 6.3.b zusammengefasst.

$T_{\text{Mess}} \text{ [K]}$	Konz $[\text{cm}^{-3}]$	Auswertung	$\Delta H_{\text{ads}} \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$	Literatur
187 – 221	---	Monomere	-54 ± 8	Hoang et al., 2008
187 – 221	---	Dimere	-12 ± 5	
188 – 203	$8 \cdot 10^{11} - 4 \cdot 10^{12}$	" Dimere "	-29 ± 5	Diese Arbeit
208 – 223	$10^{11} - 8 \cdot 10^{11}$	" Monomere "	-44 ± 5	

Tab. 6.3.b: BET- Ergebnisse der Adsorptionsenthalpie von CHOOH auf Eis.

Aus Tabelle 6.3.b ergibt sich, dass die experimentellen monomeren und dimeren Messbereiche, die prozentual mit der Temperatur und Konzentration abhängig sind, in kleinem Fehlerbereich sehr gut mit den Langmuir-Ergebnissen übereinstimmen.

Die mit BET bestimmten Adsorptionsenthalpie der angegebenen 85 % dimeren Ameisensäure von $-29 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ weicht um 9 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ von der mit Langmuir ermittelten Wert ab. Bei der Extrapolation der Geraden in Abbildung 5.3.3.c auf rein dimeren CHOOH ergibt mit einem Fehlerintervall von 5 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ einen gut vergleichbaren Wert mit den Langmuir-Daten. Bei den Monomeren wird mit einer Extrapolation auf der 100%igen Form eine Adsorptionsenthalpie von $-49 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ bestimmt.

Die erwähnten Resultate sind in der Tabelle 6.3.b mit den von Hoang ermittelten BET-Berechnungen verglichen. [Hoang et al., 2008].

Die mit dem chemischen Potential experimentellen und berechneten Adsorptionseenthalpien liegen mit einer kleinen Fehler von 8 [kJ·mol⁻¹] in guter Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten.

Bei hohen Gasphasenkonzentrationen findet man bedingt durch den Konzentrationsgradienten neben der Oberflächenadsorption Transportvorgänge in die kondensierte Phase. Die Ameisensäure-Moleküle, die bei der Konzentration von $2 \cdot 10^{13}$ [cm⁻³] größtenteils in dimerer Form vorliegen, dissoziieren an der Eisoberfläche. Dadurch werden die OH-Bindungen der dimeren Ameisensäure gebrochen und mit den Wassermolekülen 3 Wasserstoffbrückenbindungen neu gebildet. Diese Überlegung ist in Abbildung 6.3.c graphisch dargestellt.

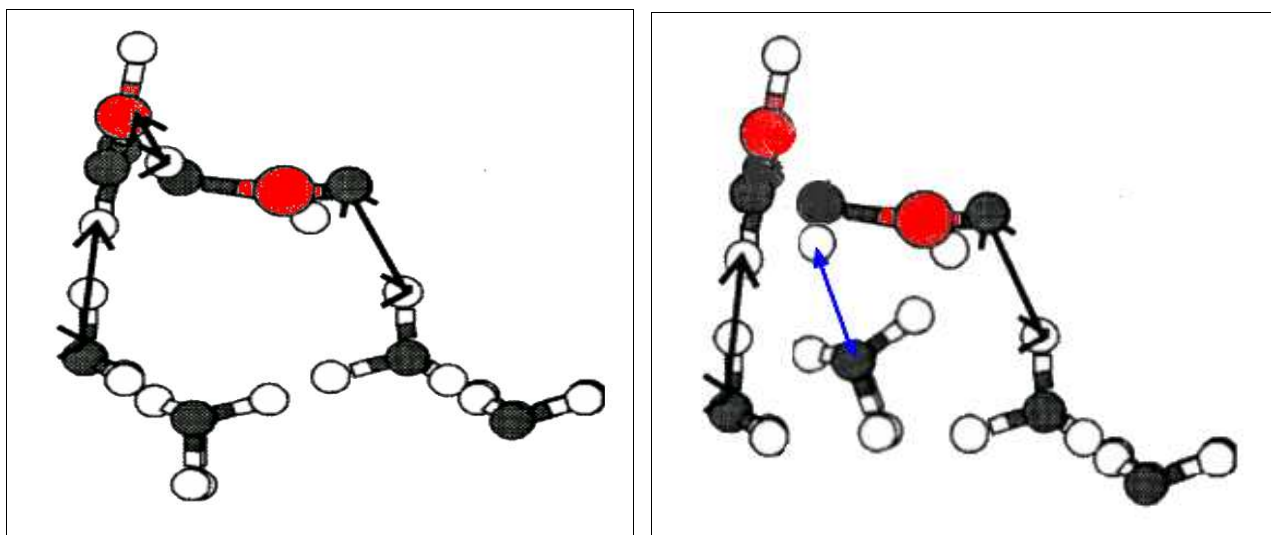


Abb. 6.3.c: Dissoziation von Ameisensäure durch Ausbildung einer Wasserstoffbindung mit Eis. [nach Picaud et al., 2002].

Der mit Blau gezeichneten Pfeil beschreibt die neue OH-Bindung, die durch das H-Atom der Carboxylgruppe von Ameisensäure mit dem O-Atom des Wassermoleküls gebildet wird. Dieses Phänomen veranlasst die Diffusion der Moleküle in die kondensierte Phase hinein und verursacht eine teilweise Schmelze der Eisschicht.

Die Durchtrittsprozesse über die Gas-Fest-Grenzfläche in die kondensierte Phase wird über die Geschwindigkeitskonstanten k_{sol} und k_{seg} kontrolliert. Diese wurden im Kapitel 5.2.6.4 definiert. Die hier angepassten Werte dieser temperaturabhängigen Parametern wurden bereits im Kapitel 5.2.6.4 gezeigt.

Die resultierenden Aktivierungsenergie dieser Transportvorgänge von der Oberfläche in die kondensierte Phase hinein ergibt für E_{sol} und E_{seg} ungefähr den gleichen Wert von 42 [kJ·mol⁻¹]. Die Diffusionskonstante ist mit dem von Livingston angegebenen Wert [Livingston et al., 2001] in Abbildung 6.3.d zum Vergleich dargestellt.

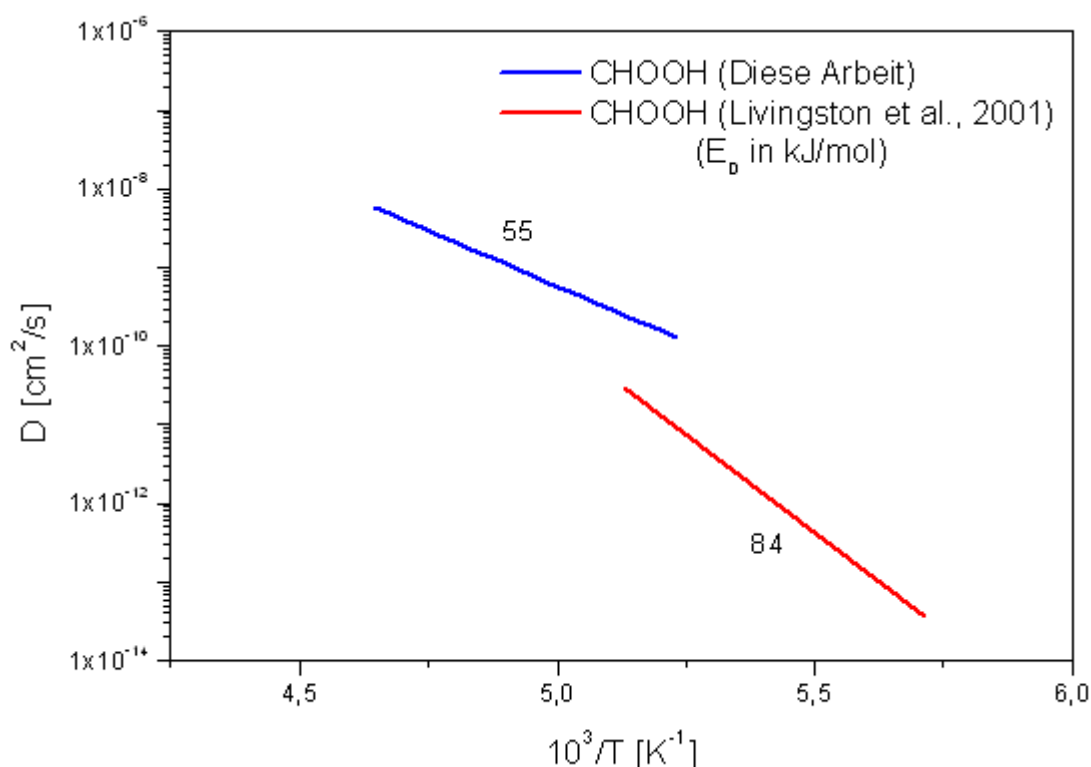


Abb. 6.3.d: Vergleich der Diffusionskonstanten und der Aktivierungsenergien.

Der direkte Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskonstanten von Ameisensäure (blaue Gerade) mit den von Livingston angegebenen Werten (rote Gerade) ergibt eine große Abweichung von 10^2 [cm²·s⁻¹]. Dieser Unterschied kann einerseits auf den Messtemperaturbereich zurückführen, wobei der von Livingston untersuchte Temperaturbereich deutlich tiefer ist als der in dieser Arbeit beobachtete Temperaturintervall, andererseits spielt die Konzentration der Säure eine wichtige Rolle, wodurch in der vorliegenden Arbeit auf die Eisoberfläche eine höheren Konzentrationsgradient herrscht.

Die in Abbildung 6.2.g dargestellten Essigsäure-Diffusionskonstanten (Rote Gerade) beschreiben verglichen mit Ameisensäure einen langsameren Diffusionsprozess. Diese ist auf die zusätzlichen Methylgruppe der Essigsäure, die die Bewegung der Essigsäure-Moleküle in Eis verlangsamt, zurückzuführen.

Bei der Betrachtung der innerhalb dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergie der Ameisensäure in Höhe von $55 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ und des von Livingston berechneten Vergleichswertes bemerkt man einen Unterschied von über $30 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Ein möglicher Erklärungsansatz dieser Abweichung ist das bei dieser Arbeit beobachtete Aufschmelzen des Eises, das durch die in die kondensierten Phase betrachteten Transportvorgänge bedingt ist.

Stattdessen werden die gefundenen Diffusionsenergie der Ameisensäure und Essigsäure mit einer Fehlerbarriere von $5 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ gut erklärbar, da die Thermodynamik und Kinetik der Prozesse dieser Säuren ähnlich ist.

Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist der Lösungsenthalpie entzogen. Der Lösungsprozess der Säure in Eis wird, wie bei Essigsäure, über die Henry-Konstante kontrolliert. Diese temperaturabhängige Konstante K_H liegt mit dem höchsten Wert für 193 K bei $5\cdot 10^5 \text{ [mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}]$

Die ermittelte Henry-Konstante lässt sich mit der Literatur gut vergleichen, wenn man die Arbeit von Crutzen betrachtet, wobei den angegeben Wert von K_H für 273 K bei $6\cdot 10^5 \text{ [mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}]$ liegt. [Crutzen et al., 2000]

Die dabei bestimmte Lösungsenthalpie beträgt $-67 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ und wird grundlegend für den ganzen Transportprozess in Eis vorausgesetzt.

7. Zusammenfassung

Die Hauptziele der vorliegenden Arbeit waren einerseits eine genauere Beschreibung der Wechselwirkung der atmosphärisch relevanten, organischen Säuren (Ameisensäure und Essigsäure) mit den stratosphärisch-troposphärischen Wolken zu finden, andererseits einen experimentellen Nachweis über die in Eiswolken vorkommenden Eisstruktur zu liefern. Dieses wurde durch Strömungsreaktormessungen und ESEM-Untersuchungen angestrebt.

Die bei Temperaturen von über 190 K in der oberen Stratosphäre und unteren Troposphäre befindlichen Eiswolken konnte in der ESEM-Apparatur simuliert und untersucht werden. Es wurde nachgewiesen, dass die Struktur dieser Eispartikeln bei atmosphärisch relevanter Temperatur mit hoher Wahrscheinlichkeit die hexagonale Struktur besitzt. Ein kleiner Anteil dieser Eiskristalle, die eine Temperatur unter 185 K haben, treten in kubischer Struktur auf.

Die hexagonale Eisoberfläche wurde zwischen 190 und 223 K im Strömungsreaktor hergestellt und mit der Ameisensäure und Essigsäure jeweils in Wechselwirkung gebracht. Die Säure wurde mit einer breiten Konzentrationsspanne auf der festen Phase eingeleitet, sodass monomere bzw. dimere Formen der Substanz erfasst werden. Dabei wurde die Adsorption der monomeren und dimeren Säure auf der Eisoberfläche untersucht und die möglichen Transport- und Löslichkeitsvorgänge in dem Bulk beobachtet. Hierbei spielt die Diffusion der dissoziierten Moleküle ins Eisinnere eine entscheidende Rolle beim Verständnis der Dynamik der Interaktion von gasförmiger und fester Phase.

Diese Prozesse und die einzelnen Teilschritte der Wechselwirkung von adsorbierten Molekülen werden in Abbildung 7.1.a zusammengefasst und jeweils mit Zahlen gekennzeichnet. Damit werden physikalische und chemische Vorgänge wie Adsorption, Desorption, Löslichkeit und Diffusion definiert und ausführlich beschrieben.

Die resultierenden energetischen Daten dieser betrachteten Teilprozesse werden in einer Energiebilanz zusammengefasst.

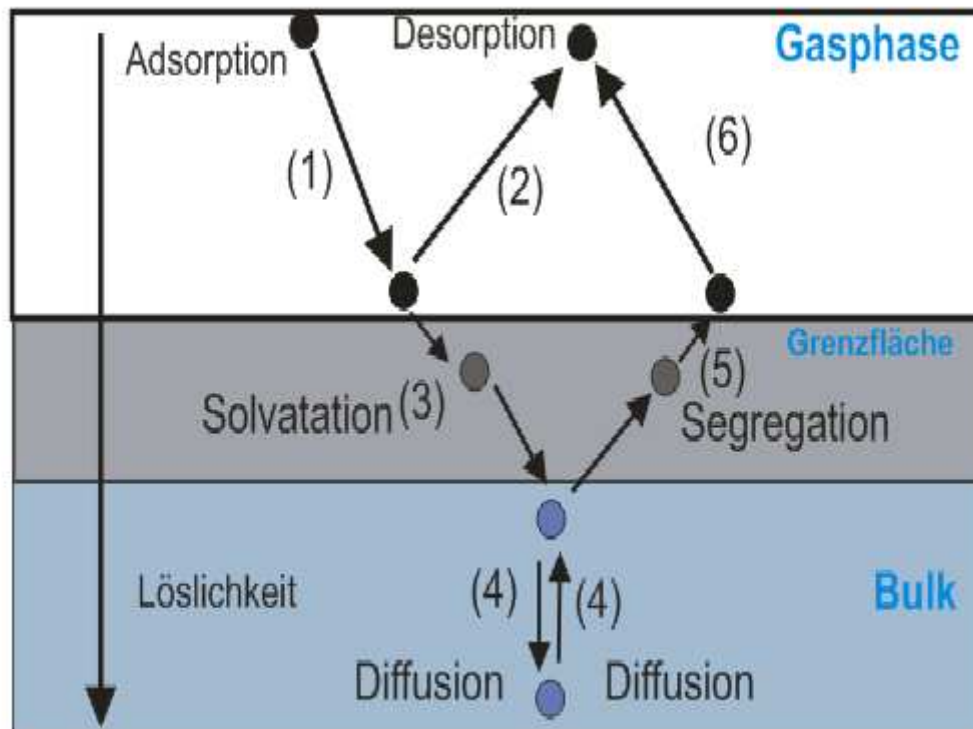


Abb. 7.1.a: Mögliche Prozesse bei der Wechselwirkung der Säure mit der Eisphase.

Die Teilschritte (1) und (2) bezeichnen die Adsorption und Desorption auf der Oberfläche. Die monomeren oder dimeren Gasmoleküle, die in einem Konzentrationsbereich von 10^{10} bis 10^{12} $[\text{cm}^{-3}]$ liegen, werden auf der Oberfläche temperaturabhängig adsorbiert und verlassen die Oberfläche der festen Phase durch Desorption, ohne dass sie in das Eisinnere eindringen.

Die ermittelten Adsorptionseenthalpien der monomeren Ameisensäure und Essigsäure auf Eis liegen jeweils bei -48 bzw. -51 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ und für die Dimere bei -19 bzw. -21 $[\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$. Bei der Untersuchung der thermodynamischen und kinetischen Wechselwirkung der Säuremoleküle mit der Eisphase bei höheren Konzentrationen kommen weitere Prozesse ins Spiel. Durch die hohe Konzentration der adsorbierten Gasmoleküle ermöglicht der Konzentrationsgradient das Eindringen der Moleküle in die Grenzfläche gasförmig/fest. Die Solvation der eingedrungenen Teilchen in der Grenzfläche ist mit Schritt (3) bezeichnet, und beschreibt den Prozess in der Grenzfläche zwischen der Gasphase und der kondensierten Phase.

Die temperaturabhängige Diffusion in der kondensierten Phase ist in Abbildung 7.1.a mit dem Teilprozess (4) gekennzeichnet und führt zum Weitertransport in die tieferen Schichten des Eises hinein. Bei unterschiedlichen Messzeiten treten je nach Temperatúrauswahl die zuvor gelösten und diffundierten Molekülen aus der Eisphase an die Oberfläche zurück. Dieser Vorgang ist als Segregation definiert (5). Im Schritt (6) desorbieren die Moleküle von der Oberfläche und gelangen mit dem Teilchenstrom in die Messkammer.

Der gesamte Prozess beschreibt die Löslichkeit der Ameisensäure und Essigsäure-Moleküle in Eis. Dadurch nimmt die feste Eisphase die gelösten Salze auf, was das teilweise Schmelzen der Eisschichten bewirkt. Diese Prozesse wurden thermodynamisch durch die Langmuir- und BET-Isothermen und kinetisch mit einem speziellen Kinetik-Modell analysiert.

Die Energiebilanz der bei Ameisensäure und Essigsäure auftretenden Prozesse auf Eis ist in Abbildung 7.1.b und c schematisch dargestellt, wobei die einzelnen Teilschritte mit deren Aggregatzuständen energetisch charakterisiert werden.

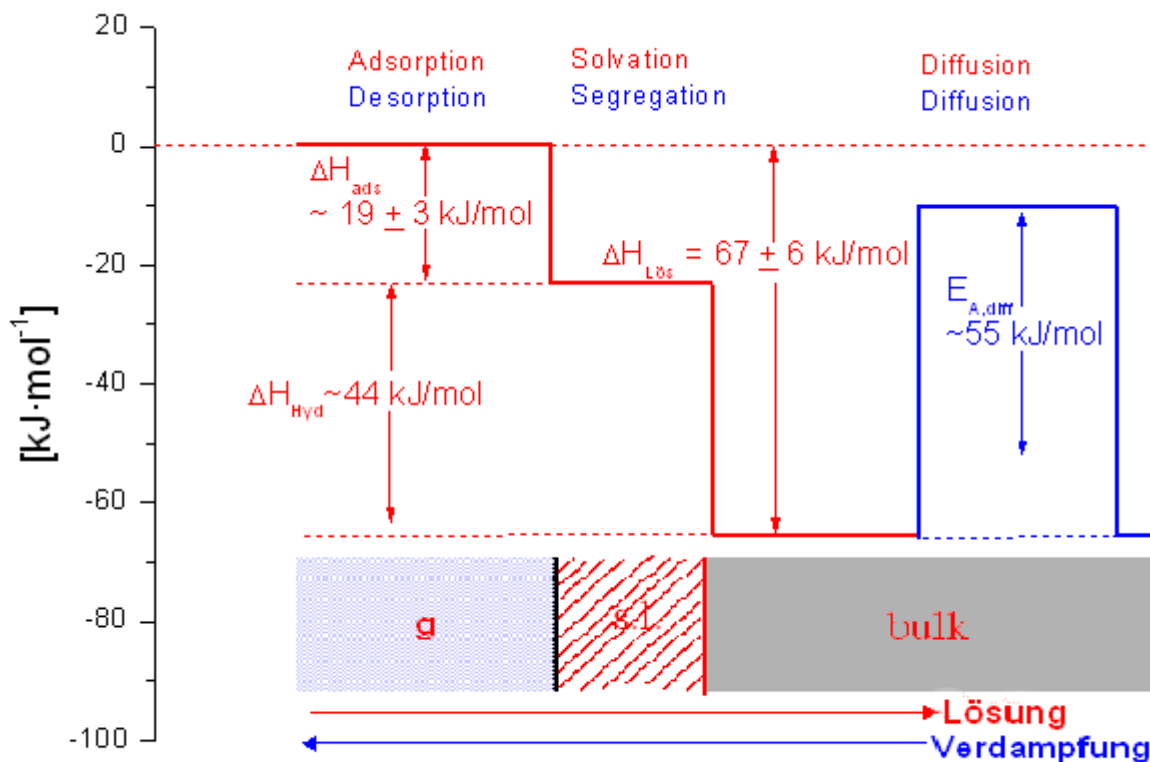


Abb. 7.1.b: Energiebilanz der auftretenden Prozesse von Ameisensäure auf Eis.

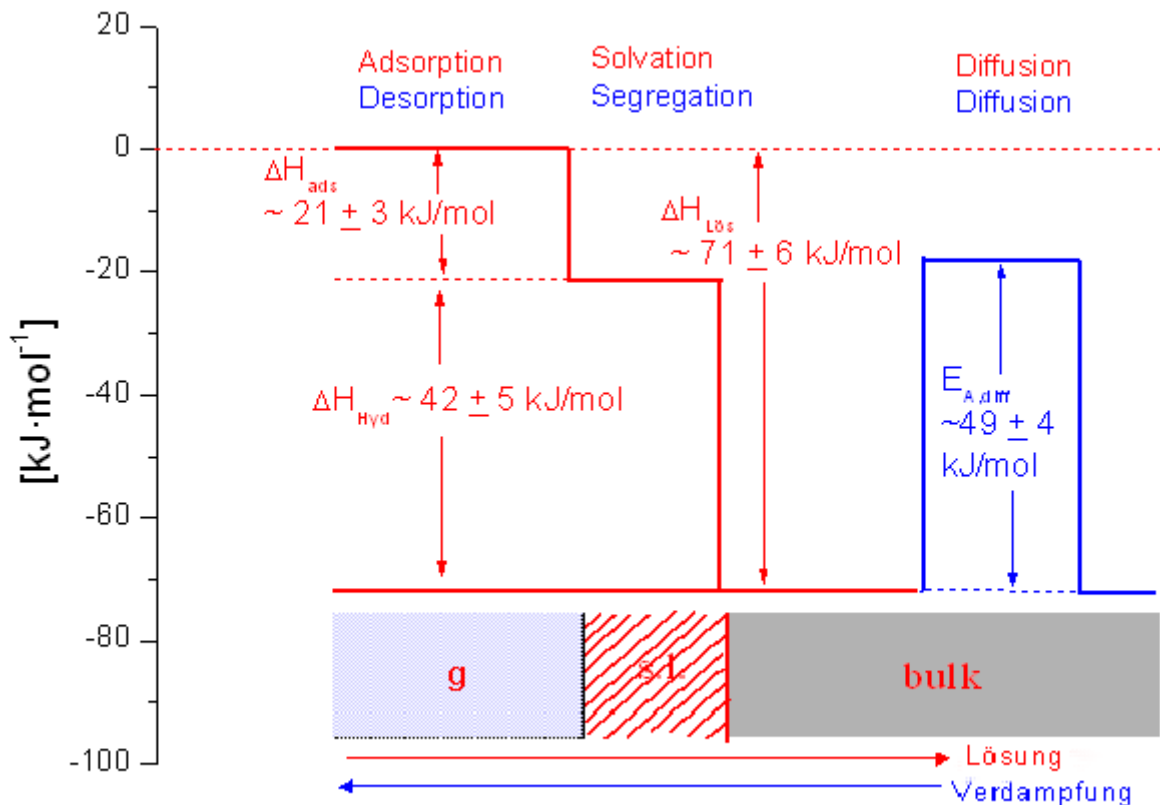


Abb. 7.1.c: Energiebilanz der auftretenden Prozesse von Essigsäure auf Eis.

Die in den Abbildungen 7.1.b und c dargestellten Energieschemata beschreiben die Aufnahmeschritte der Ameisensäure und Essigsäure auf Eisoberflächen und deren Energiebilanzen. Die mit rot gekennzeichneten Punkte definieren die energetischen Grenzflächen zwischen Gasphase, Oberfläche und Eisbulk. Die roten Linien sind für die Beschreibung des Lösungsprozesses in Richtung Eisbulk angedacht. Die blauen Linien beschreiben die Diffusion der gelösten Teilchen innerhalb der kondensierten Phase.

Die Energiewerte der einzelnen Teilprozesse der Aufnahme von Ameisensäure und Essigsäure auf Eis sind aus den Energiediagrammen zu entnehmen. Die Energie, die bei der Adsorption und der Löslichkeit von Gasmoleküle frei wird, zusätzlich zu dem hohen Konzentrationsgradienten an der Oberfläche, ermöglichen das Eindringen der Teilchen in die Eisphase. Die Energiewerte vergleichbarer Prozesse für beide Säuren sind erwartungsgemäß fast ähnlich. Die Lösungsenthalpie von $-70 \text{ [kJ}\cdot\text{mol}^{-1}]$ führt dem System Wärme zu, welche für die Aktivierungsenergie der Diffusion genutzt werden kann.

Mit dieser Arbeit konnten erstmalig die einzelnen Prozessschritte der Wechselwirkung von Ameisensäure und Essigsäure auf Eis charakterisiert werden. Es wurde die Thermodynamik und Kinetik der Adsorption, Löslichkeit, Diffusion und Desorption untersucht. Ferner wurde die Eisstruktur detailliert mit ESEM beobachtet und deren Temperaturabhängigkeit studiert.

Die innerhalb dieser Arbeit bestimmten Adsorptionsenthalpien der monomeren bzw. dimeren Essigsäure und Ameisensäure sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.

Die ausführliche Beschreibung der Diffusion und der Lösungsprozesse der Ameisensäure und Essigsäure in der kondensierten Phase konnte die Wechselwirkung der Säure mit der Eisoberfläche bei hohen Konzentrationen aufklären und die Diskrepanz bei den beobachteten Werte der Adsorptionsenergie beheben.

Es ist abschließend zu bemerken, dass die in dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen über die Wechselwirkung atmosphärisch relevanter organischer Säuren mit Eisoberflächen eine Schlüsselrolle beim Verstehen komplizierter chemischer und physikalischer Prozesse auf Eiswolken in der oberen Stratosphäre und untere Troposphäre spielen.

Die erstmalig erfolgte Aufklärung der einzelnen Prozessschritte der Adsorption und Lösung von Ameisensäure und Essigsäure dienen als Grundlage für verbesserte atmosphärisch relevante Simulationen, da sie neben Adsorptionsvorgänge sowohl Lösungs- als auch Diffusionsprozesse berücksichtigen.

8. Literaturverzeichnis

Abbatt, J. P. D. (2003). *Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces: Adsorption and Reaction.* **Chem. Rev.**, **103**, 4783-4800.

Allouche. A. (2005). *Quantum Studies of hydrogen bonding in formic acid and water ice surface.* **Journal of chemical physics.**, **122**.

Allouche. A., S. Bahr (2006). *Acetic acid-Water Interaction in Solid Interfaces.* **J. Phys. Chem.**, **110**, 8640-8648.

Andreae, M. O., R. W. Talbot, T. W. Andreae, R. C. Harriss. (1988). *Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brazil 1. Dry season.* **Journal of Geophysical Research**, **93**, 1616-1624.

Atkinson, R. (1997). *Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds.* **J. Phys. Chem. Ref. Data.** **26**, 235-290.

Bahr, S., Borodin A., Höfft, O., Kempter, V., Allouche A., Borget F., Chiavassa T. (2006). *Interaction of Acetic Acid with solid Water.* **Journal of chemical physics.**, **110**, 8649- 8656.

Behr. P. A. Terziyski, und R. Zellner. (2004). *Reversible gas adsorption in coated wall flow tube reactor model simulations for Langmuir kinetics.* **Z. Phys. Chemie-int. J. Res. Phys. Chem. Chem.** **218**, 1307-1327.

Behr, P., Demiral, K., Terziyski, A., Zellner, R. (2002). *Uptake Kinetics of Oxygenated Organics on Ice Surfaces.* **CMD-2002 Paris.** **702**, 9-11

Behr. P., U. Scharfenort, A. Terziyski, und R. Zellner. (2003). *Thermodynamics of the Interaction of Acetone and Acetic Acid with Ice Surface at Temperatures between 190 and 223K.* **Intenational Symposium on Combustion and atmospheric Pollution** **575-578**.

Bianco, R. und J. T. Hynes. (2006). *Heterogeneous reactions important in atmospheric ozon depletion: A theoretical perspective.* **Acc. Chem. Res.**, **39**, 159-165.

Büttner, R. und G. Maurer. (1983). *Dimerisierung einiger organischer Säure in der Gasphase.* **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** **87**, 877-882.

Calvert, J. G., S. Madronich. (1990). *Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere.* **JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH, VOL. 95, 5697–5715.**

Chebbi, A und P. Carlier. (1996). *Carboxylic Acids in the troposphere , Occurrence, Sources, and Sinks: A Review.* **Atmospheric Enviroment, 30, 4233-4249.**

Compoint M., C. Toubin, S. Picaud, P. N. M. Hoang, C. Girardet. (2002). *Geometry and dynamics of formic and acetic acids adsorbed on ice.* **Chemical Physics Letters, 365 (2002), 1-7.**

Coulson, C. A (1969). *Die Chemische Bindung.* **S. Hirzel Verlag Stuttgart.**

Cyriac, J., T. Pradeep. (2004). *Struktural transformation in formic acid on ultra cold ice surfaces.* **Chemical Physics Letters, 402, 116-120.**

Crawford M., A. Timothy J. Wallington, Joseph J. Szente, und M. Matti Maric. (1999). *Kinetics and Mechanism of the Acetylperoxy + HO₂ Reaction.* **J. Phys. Chem. A, 103, 365-378.**

Crutzen P. J. und M. G. Lawrence. (2000). *The Impact of precepitation Scavenging on the Transport of Trace Gases: A 3-Dimensional Model Sensivity Study.* **Journal of Atmospheric Chemistry 37: 81-112.**

Farman, J. C., B.G. Gardiner und J. D. Shanklin. (1985). *Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x inter- action.* **Nature, 315, 207-210.**

Farman, J.C. (1977). *Ozone measurements at Britisch Antarctic Survey stations.* **Phil. Trans. R. Soc. Lond. B. 279, 261-271.**

Fransisco J. S. und Claudette m. R.-Reyes. (2006). *Atmospheric Oxidation Pathways of Acetic Acid.* **J. Phys. Chem. A, 110, 4419-4433.**

Grosjean, D. (1989). *Organic acids in southern California Air: Ambient concentrati Mobile, Source Emmision in Situ formationand removal processes.* **Environ. Sci. Technol. 23, 1506- 1514.**

Hartmann. W. R. (1990). *Carbonsäure in der Atmosphäre,* **Univ. of Mainz. pp.106.**

Höpfner, M. H. Fischer, IMK. (2006). *MIPAS entdeckt Salpetersäurewolken über der Antraktis.* **Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe, 38, 62–64.**

Hudson P. K., M. A. Zondlo, and Margaret A. Tolbert. (2001). *The interaction of Methanol, Acetone and Acetaldehyde with Ice and Nitric Acid-Doped Ice: Implication for Cirrus Clouds.* **J. Phys. Chem. A**, 106, 2882-288

Isakson, M. J. und G. O. Sitz. (1999). *Adsorption and Desorption of Hcl on Ice.* **J. Phys. Chem A**, 103, 2044-2049.

Kawamura, K., Lai-Ling. N. und Isaac R., Kaplan. (1985). *Determination of organic acids (C₁-C₁₀) in the Atmosphere, Motor Exhausts and Engine ools.* **Environ. Sci. Technol.** 19, 1082-1086.

Keene, W. C. und Galloway, J. N. (1988). *The biogeochemical cycling of formic and acetic acids through the troposphere - An overview of current understanding.* **Chemical and Physical Meteorology. Vol. 40B**, 322-334.

Keyser L., F. und Ming-T. L. (1993). *Morphology of Nitric Acid and Water Ice Films.* **Microscopy Research and Technique** 25, 434-438.

Keyser L. F. und Ming-T. L. (1993). *Surface Areas and Porosites of Ices Used to Simulate Stratospheric Clouds.* **J. Colloid Interface Science.**155, 137-145

Kramberger-K., Helge V. (2003). *Carbonsäuren und Dicarbonsäuren in atmosphärischen Mehrphasenprozessen.* **Dissertation.**

Lindley, D. (1988). *How deep is an Ozon Hole?* **Nature**, 335, 657.

Livingston, F. E., Jamison A. S., und Steven M. George. (2002). *General Trends for Bulk Diffusion in ice and Surface Diffusion on Ice.* **J. Phys. Chem. A**, 106, 6309-6318.

Löflund, M., A. Kasper-G., B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzenberger, H. Puxbaum. (2002). *Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water.* **Atmospheric Enviromment** 36, 1553-1558.

Mangold A. (2004). *Untersuchung zur Mikrophysik von Eiswolken.* **Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Institut I: Stratosphäre. Berichte der Forschungszentrum Jülich**, 4146, 0944-2952.

Matylitsky, V. V. und Riehn, C. (2003). *The formic acid dimer (HCOOH)₂ probed by time-resolved structure selective spectroscopy.* **Journal of Chemical Physics**, 119, 10554-10562.

McNeill, V. F. (2005). *Studies of Heterogeneous Ice Chemistry Relevant to the Atmosphere. Doktorarbeit an dem Massachusetts Institute of Technologie.*

Molina, M. J., und Zhang, R., Wooldridge, P. J., Mackmahon, J. R., Kim, J. E., Chang, h. J., Beyer, K. D. (1993). *Physical Chemistry of the $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ System: Implication of polar stratospheric clouds. Science, 261.*

Molina, M. J., and F. S. Rowland. (1974). *Stratospheric sink for chlorofluoromethans: Chlorin atom catalysed destruction of ozon. Nature, 249, 812-820.*

Montero, L., Vasconcellos, P., Souza, S., Pires, M., Sanchez-Ccoyllo, O., Andrade, M., Carvalho, L. (2001). *Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in Sao Paulo City, Brazil. Environ. Sci. Technol. 35, 3071-3081.*

Murphy. D. M. (2003). *Dehydration in cold clouds is enhanced by a transition from cubic to hexagonal ice. Geophysical Research Letters, 30, 17,1-17,4.*

Murray B. J. und A. K. Bertram. (2005). *Formation and stability of cubic ice in water droplets. Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 186–192.*

Von Hessberg P., N. Pouvesle, A. K. Winkler, g. Schuster and J. N. Crowley. (2008). *Interaction of formic and acetic acid with ice surfaces between 187 and 227 K. Investigation of single species- and competitive adsorption. Phys. Chem. Chem. Phys., 2345–2355.*

Petrenko, V. F. and R. W. Whitworth. (1998). *Physics of Ice.*

Picaud, H. (2005). *Adsorption of acetic acid on ice: Experiments and molecular dynamics simulation. J. Chem. Phys. 0021-9606.*

Pyle, J. A. und J. C. Farman. (1987). *Ozon depletion. Nature, 329, 103-104.*

Ullerstam. M., Troy T. und J. P. D. Abbatt (2005). *Uptake of gas-phase nitric acid to ice at low partial pressures: evidence for unsaturated surface coverage. Faraday Discuss., 2005, 130, 211–226.*

Ravischankara, A. R. (1997). *Heterogeneous and Multiphase chemistry in the troposphere. Science, 276, 1058-1064.*

Riikonen M., M. Sillanpää, L. Virta..(2000). *Halo Observations provide evidence of Airborne cubic ice in the Earth's atmosphere. Applied optics, 39, 6080-6085.*

Rodriguez, J. M. (1993). Probing stratospheric ozone. **Science**, 261.

Sadtchenko, V., C. F. Giese, und W. R. Gentry (2000). Interaction of Hydrogen Chloride with Thin Ice Films: The Effect of Ice Morphology and Evidence for Unique Surface Species on Crystalline Vapo-Deposited Ice. **J. Phys. Chem. B** 104, 9421-9429.

Sahnueza, E., L. Figueroa und M. Santana. (1996). Atmospheric formic and acetic acid in Venezuela. **Atmospheric environment**.30, 1861-1873

Schaff, Jason, E., Jeffrey, T. Roberts. (1998). The Adsorption of Aceton on Thin Films of Amorphous and crystalline ice. **Langmuir**, 14, 1478-1486.

Schaff, J., E., Jeffrey, T. Roberts. (1994). Acetone adsorption on Amorphous and crystalline ice films. **J. Phys. Chem.**, 98, 6900-6902.

Schilling, J. E., M. A. Tolbert, O. B. Toon, E. J. Jensen, B. J. Murray and A. K. Betram. (2006). Measurement of the vapor pressure of cubic ice and their implications for atmospheric ice clouds. **Geophysical Research Letters**, 33, 17801.

Sokolov, O. and J. P. D. Abbatt. (2001). Adsorption to Ice of n-Alcohols (Ethanol to 1-Hexanol), Acetic Acid, and Hexanal). **J. Phys. Chem. A**, 106, 775-782.

Solomon, S. (1999). Stratospheric ozone Depletion: a Review of concept and history. **Review of Geophysics**, 37, 275-312.

Whelpdale, D. M, P. W. Summers und E. Sanhueza. (1997). A global Overview of atmospheric acid Deposition Fluxes. **Environmental Monitoring and Assessment** 217-247.

Whalley, E. (1983). Cubic Ice in Nature. **J. Phys. Chem**, 87, 4174-4179.

Whalley, E. (1981). Scheiner's Halo: Evidence for Ice Ic in the Atmosphere. **Science**, 211, 389-390.

Winkler, A. K., N. S. Holmes und J. N. Crowley. (2002). Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 5270-5275.

Zellner, R., Behr, P., Demiral, K., Terziyski, A. (2002). Uptake Kinetics of Oxygenated Organics on Ice Surfaces. **CMD-2002 Paris**, 9-11.

Zellner, R. (1999). *Chemistry of the Stratosphere, in Global Aspects of Atmospheric Chemistry. Topics in Physical Chemistry. 6, 181-247.*

Wagner, S., Röth, E.P., Zellner, R. (2004) *Resolution of physical-chemical fundamentals in phase transfer processes.*

9. Anhang

9.1 Zu 5.2.3.1: Tabelle von K_L für monomere Essigsäure

$$C_{s,\max} = 3 \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$$

T [K]	K_L [cm³]
213	$5,1 \cdot 10^{-12}$
218	$3,0 \cdot 10^{-12}$
223	$1,5 \cdot 10^{-12}$
228	$7,8 \cdot 10^{-13}$

9.2 Zu 5.2.3.2: Tabelle von K_L für dimere Essigsäure

$$C_{s,\max} = 4 \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$$

T [K]	K_L [cm³]
188	$2,4 \cdot 10^{-11}$
193	$1,65 \cdot 10^{-11}$
198	$1,05 \cdot 10^{-11}$
203	$7,8 \cdot 10^{-12}$
208	$6,2 \cdot 10^{-12}$

9.3 Zu 5.2.3.3: Tabelle von $\ln(K_L)$ gegen $1/T$ für Essigsäure

$10^3/T$ [K ⁻¹]	$\ln(K_L)$
5,32	-24,45
5,18	-24,83
5,05	-25,28
4,93	-25,58
4,81	-25,81
4,69	-26,00
4,59	-26,53
4,48	-27,23
4,39	-27,88

9.4 Zu 5.2.3.4: Tabelle von K_L , $\ln(K_L)$ gegen $1/T$ für monomere Ameisensäure

$$c_{s,\max} = (2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$$

T [K]	K_L [cm ⁻³]	$10^3/T$ [K ⁻¹]	$\ln(K_L)$
208	$2,6 \cdot 10^{-12}$	4,8	-26,7
213	$1,4 \cdot 10^{-12}$	4,7	-27,3
218	$7,5 \cdot 10^{-13}$	4,6	-27,9
223	$4,1 \cdot 10^{-13}$	4,5	-28,5

9.5 Zu 5.2.3.4: Tabelle von K_L , $\ln(K_L)$ gegen $1/T$ für dimere Ameisensäure

$$C_{S,\max} = (5 \pm 0,5) \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$$

T [K]	K_L [cm ⁻³]	$10^3/T$ [K ⁻¹]	$\ln(K_L)$
188	$8,5 \cdot 10^{-12}$	5,3	-25,5
193	$6,5 \cdot 10^{-12}$	5,2	-25,8
198	$4,3 \cdot 10^{-12}$	5,05	-26,2
203	$3,5 \cdot 10^{-13}$	4,9	-26,4

9.6 Zu 5.2.4.1: Tabelle von K_{BET} gegen T für monomere Essigsäure

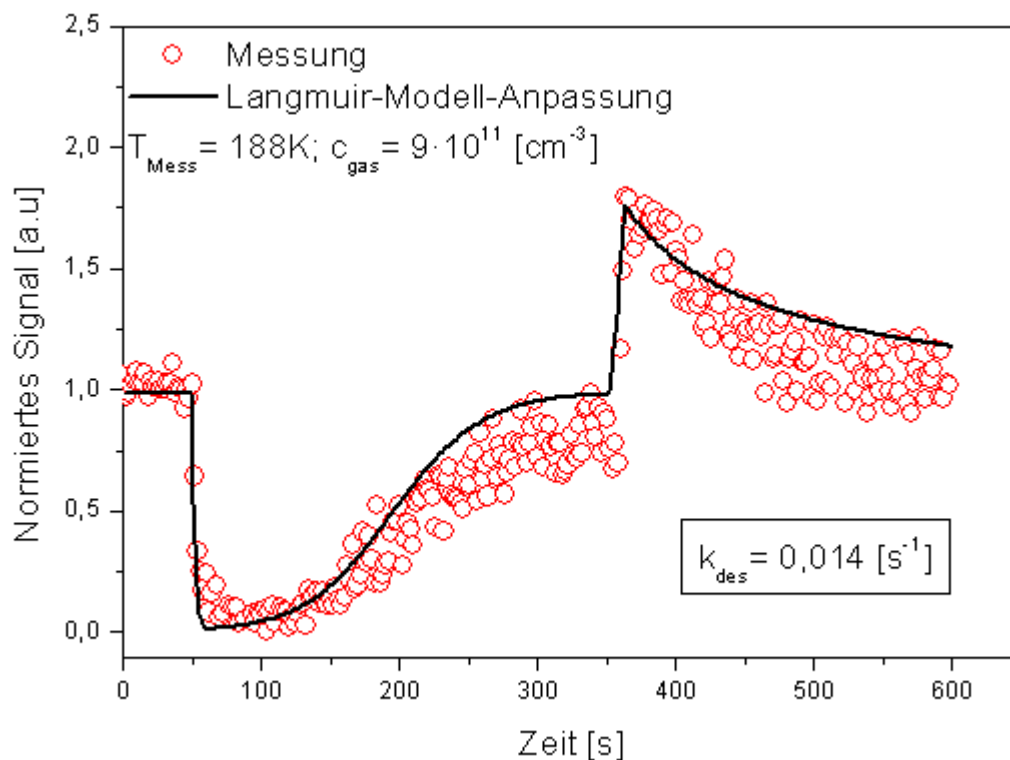
$$C_{S,\max} = 3 \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$$

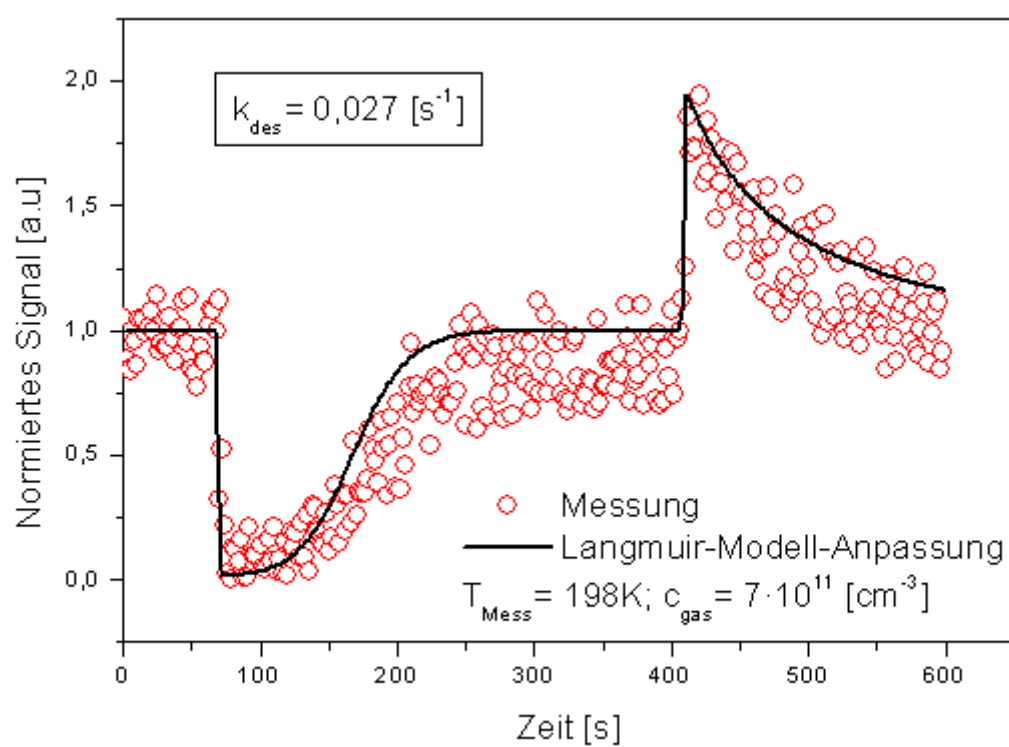
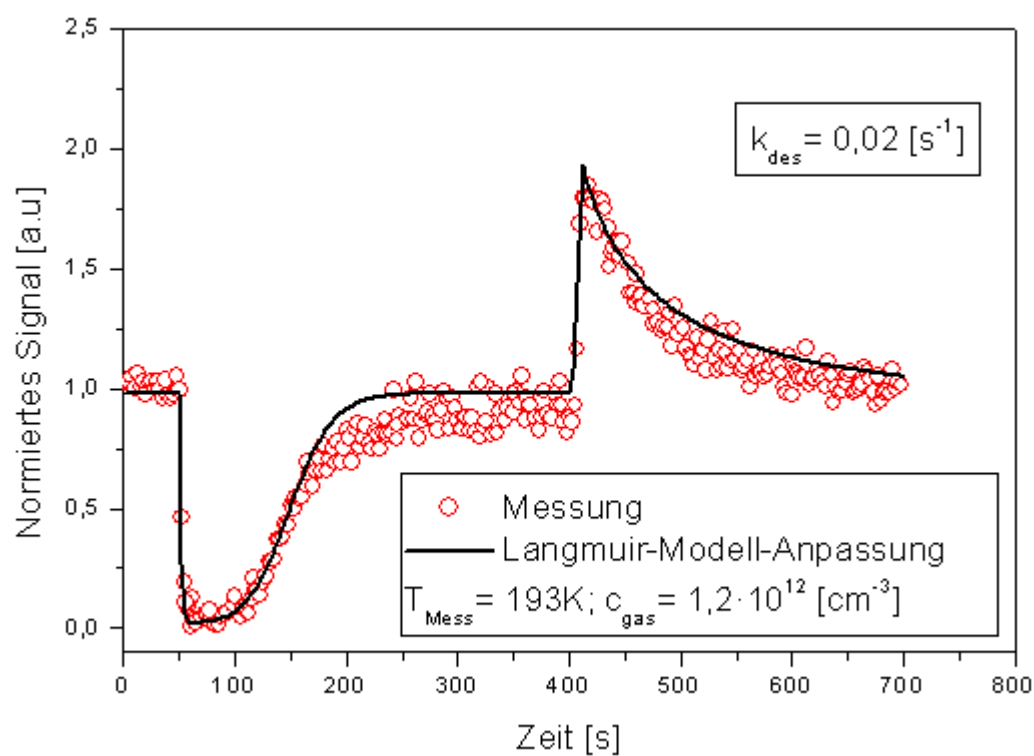
T [K]	(K_{BET})
213	1000
218	2350
223	5500
228	12000

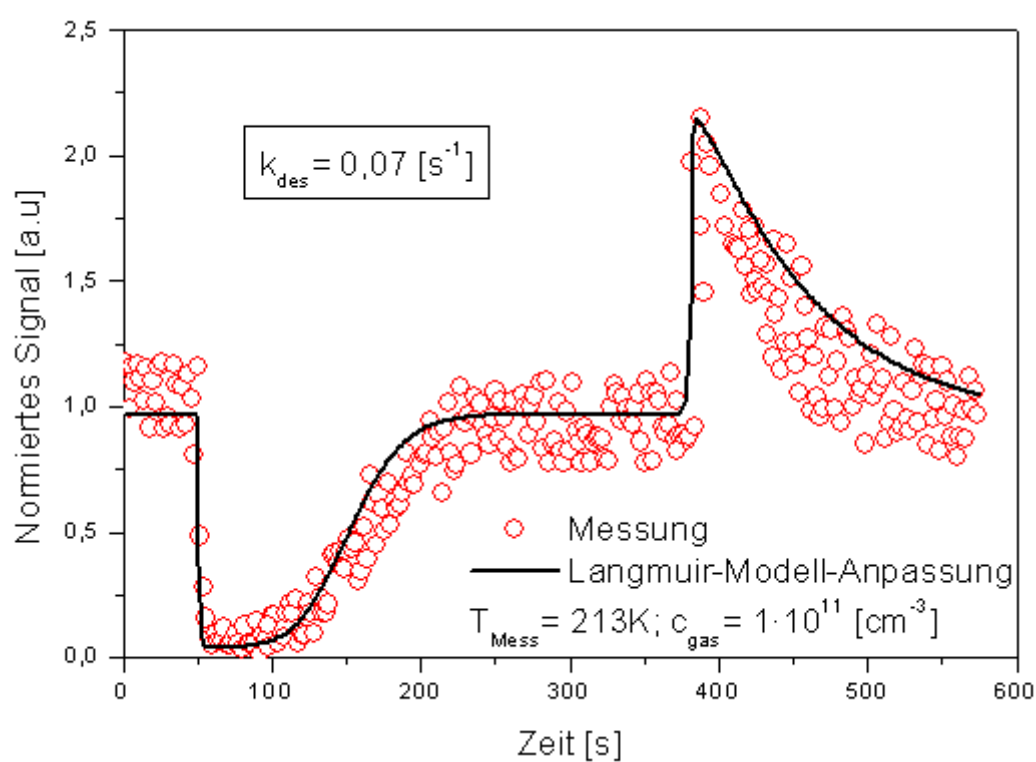
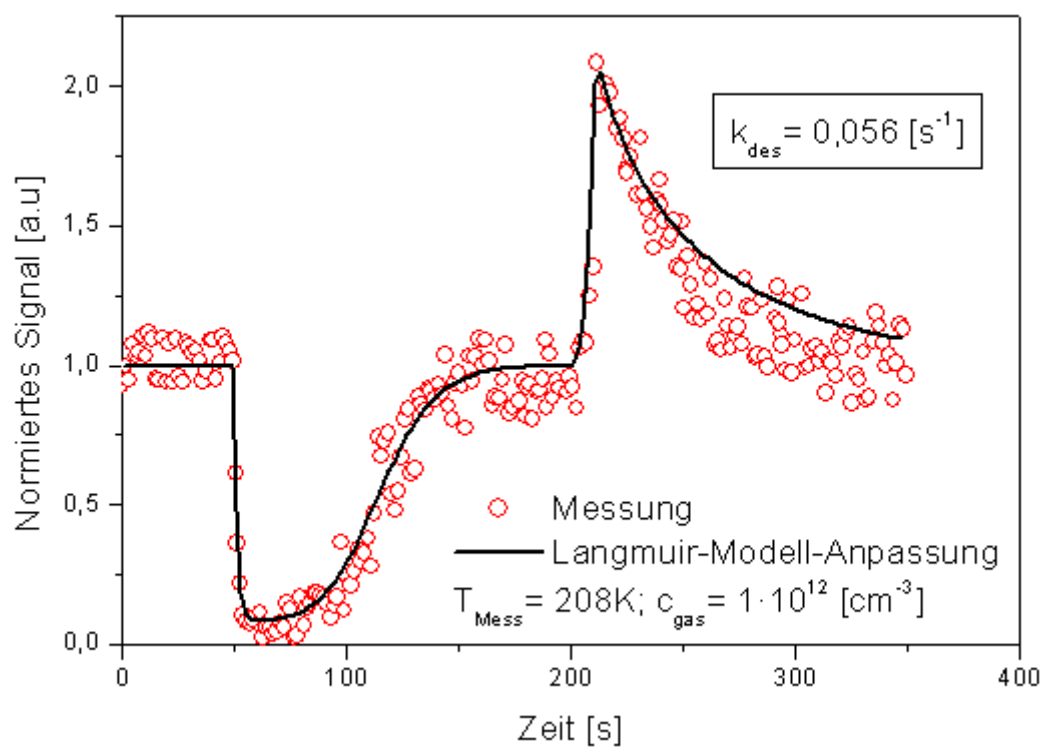
9.7 Zu 5.2.4.2: Tabelle von K_{BET} gegen T für dimere Essigsäure

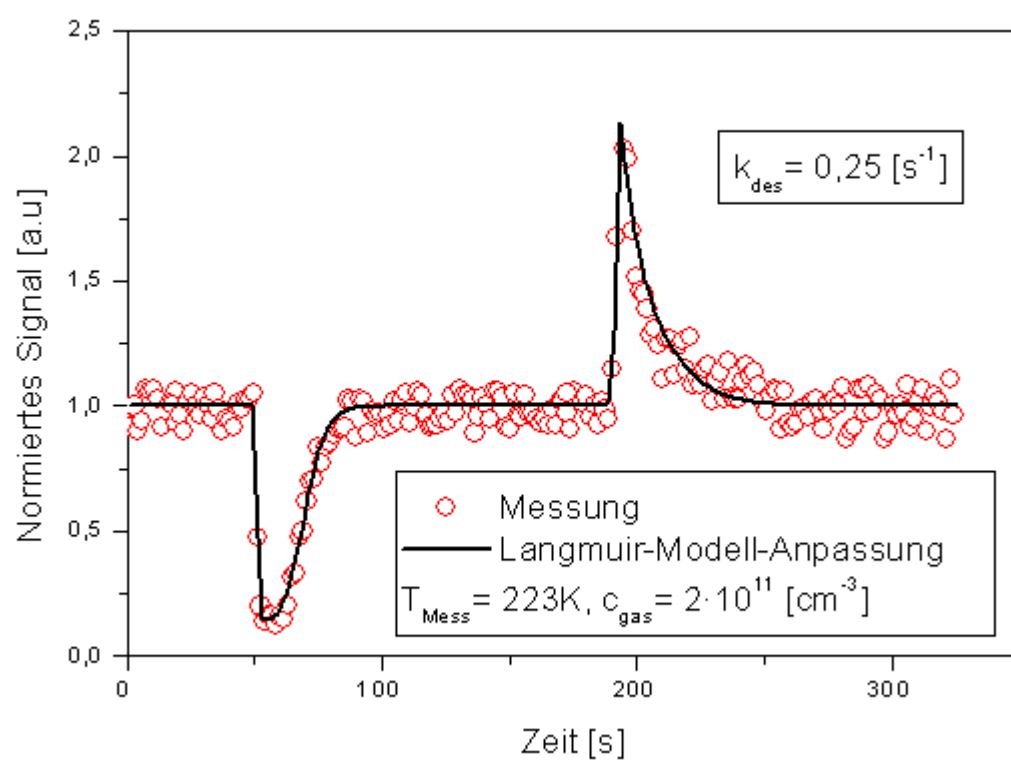
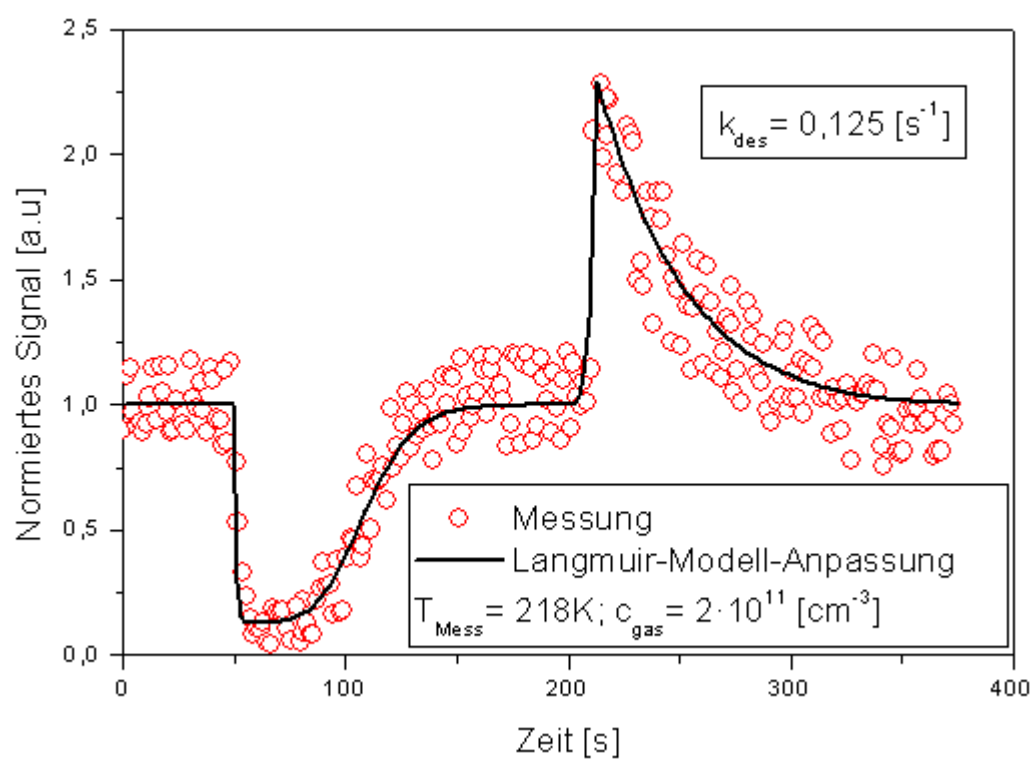
$$C_{\text{s,max}} = 8 \cdot 10^{14} \text{ [cm}^{-2}\text{]}$$

T [K]	(K_{BET})
188	95
193	140
198	210
203	300
208	415

9.8 Zu 5.2.5.1: Kinetische Anpassung mit Langmuir-Modell für Essigsäure



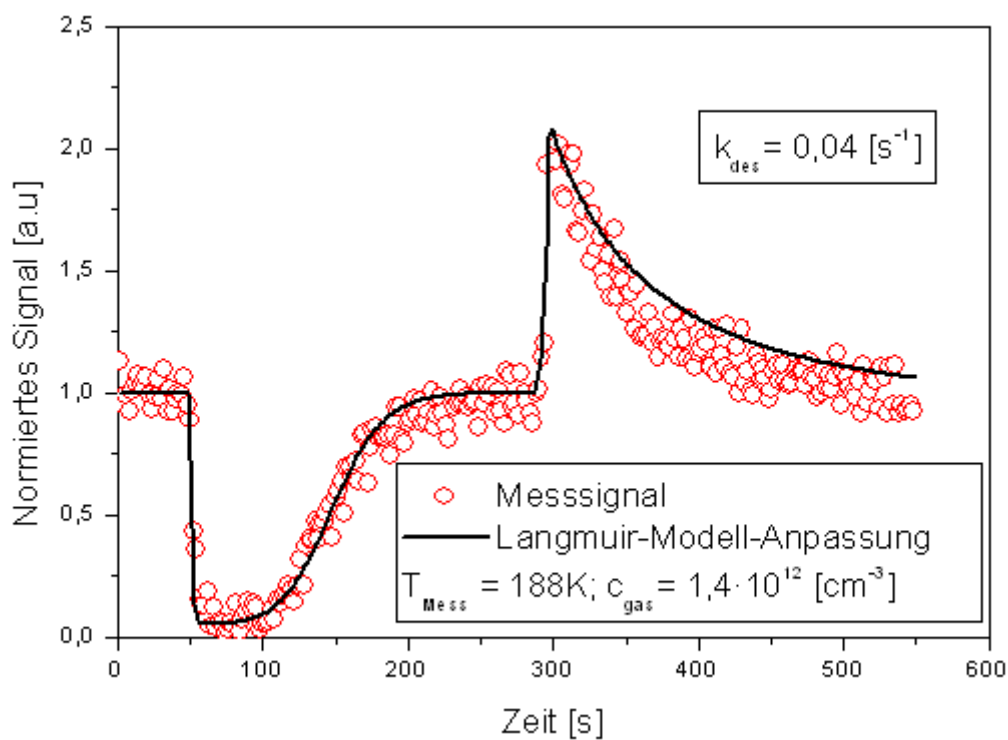


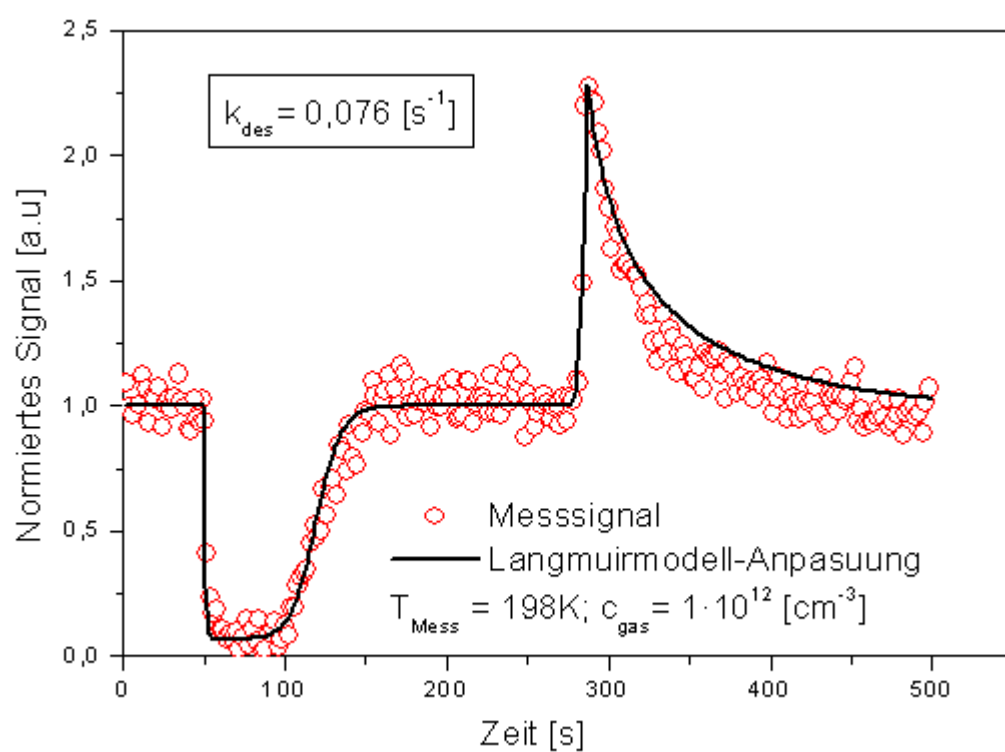
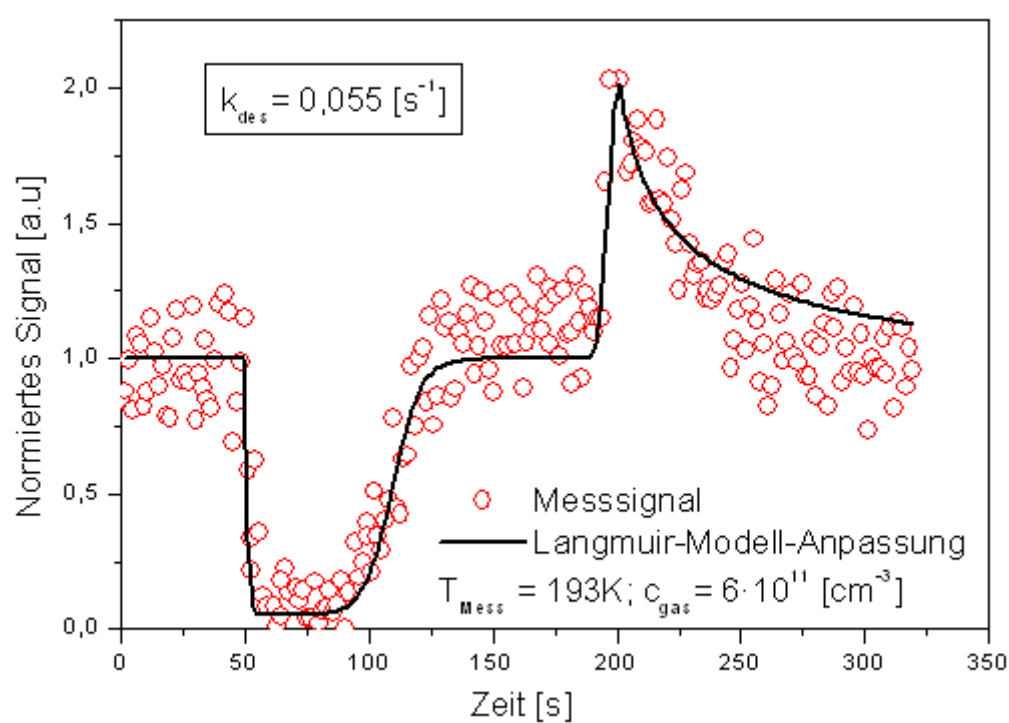


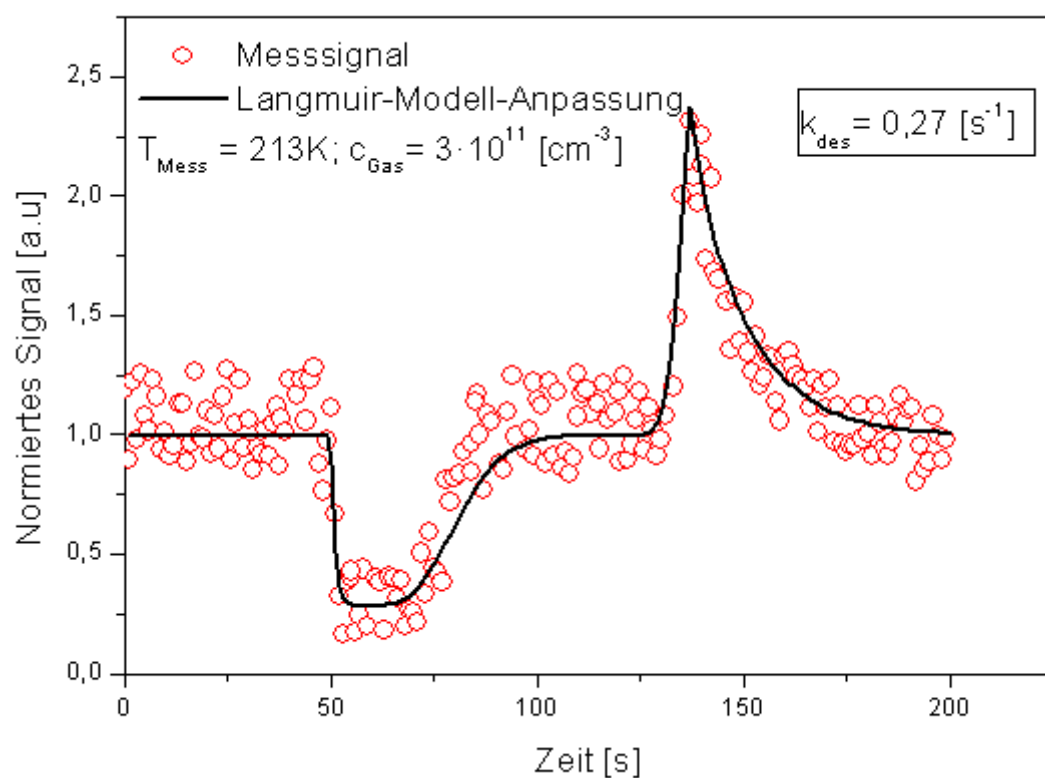
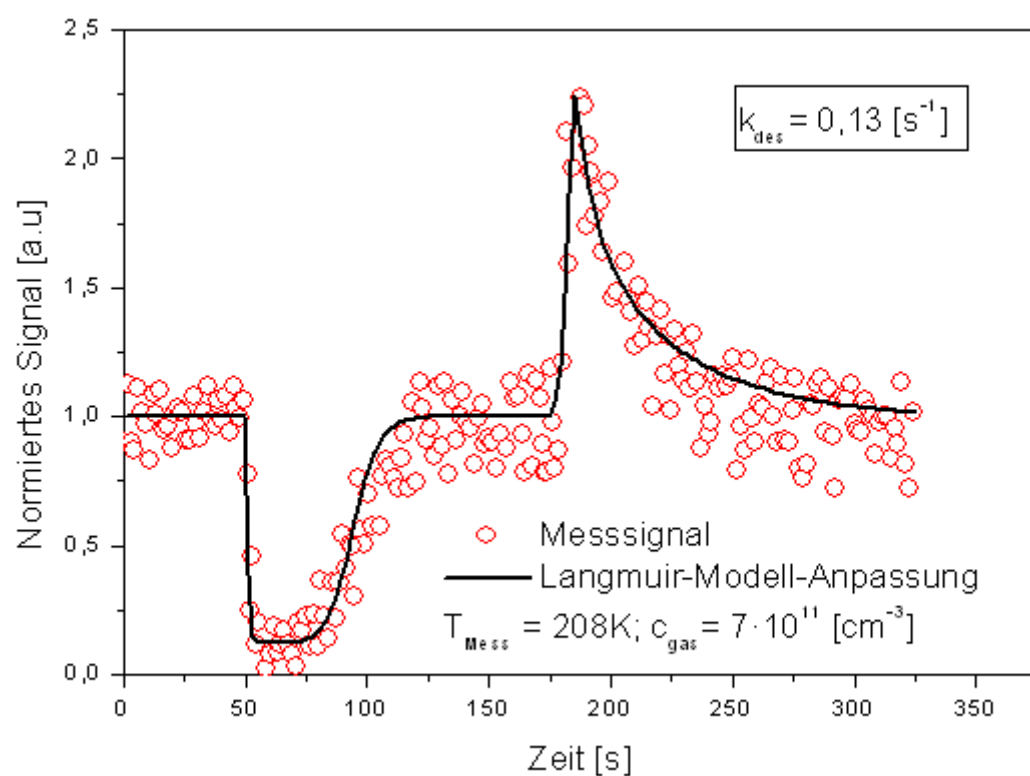
9.9 Zu 5.2.5.1: Tabelle von $\ln(k_{\text{des}})$ gegen $1/T$ für Essigsäure

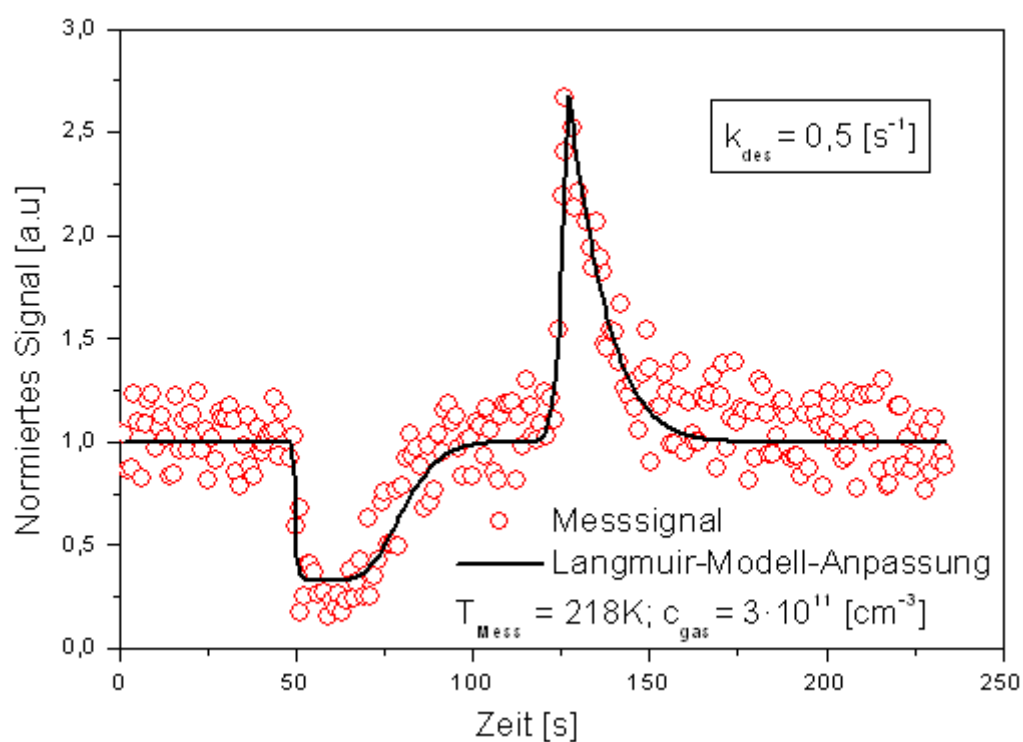
$10^3/T \text{ [K}^{-1}\text{]}$	$k_{\text{des}} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\ln(k_{\text{des}})$
5,32	0,013	-4,34
5,18	0,020	-3,91
5,05	0,027	-3,61
4,93	0,042	-3,17
4,81	0,055	-2,90
4,69	0,070	-2,66
4,59	0,125	-2,08
4,48	0,250	-1,39
4,39	0,440	-0,82

9.10 Zu 5.2.5.2: Langmuir- Anpassungen für Ameisensäure





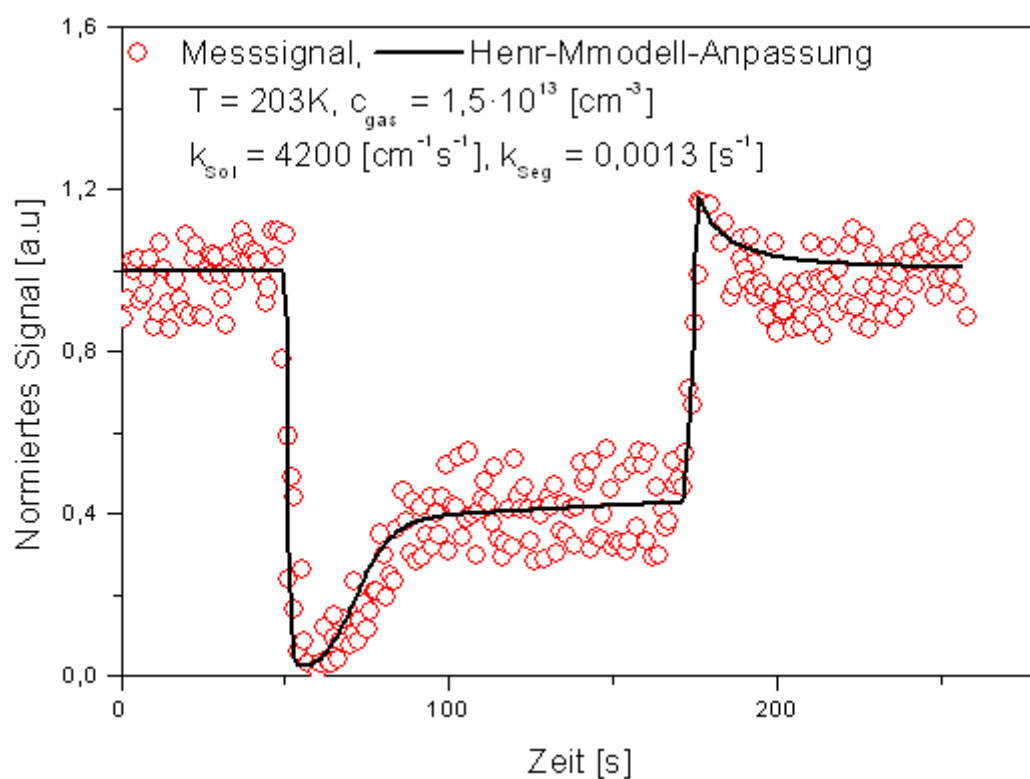
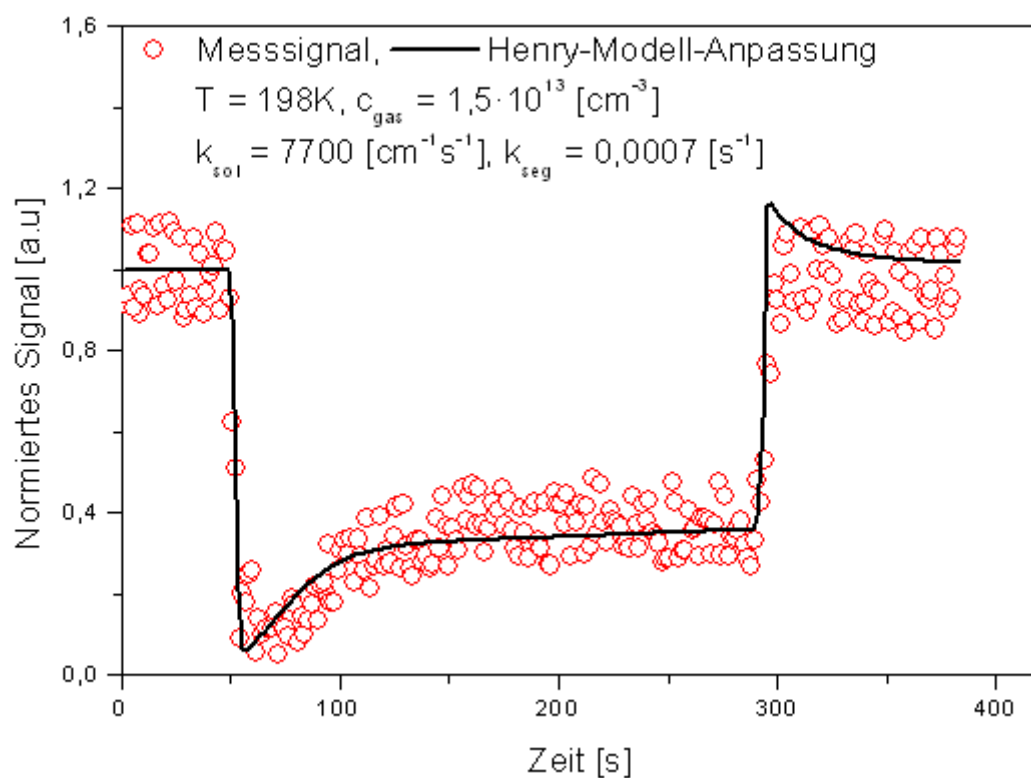


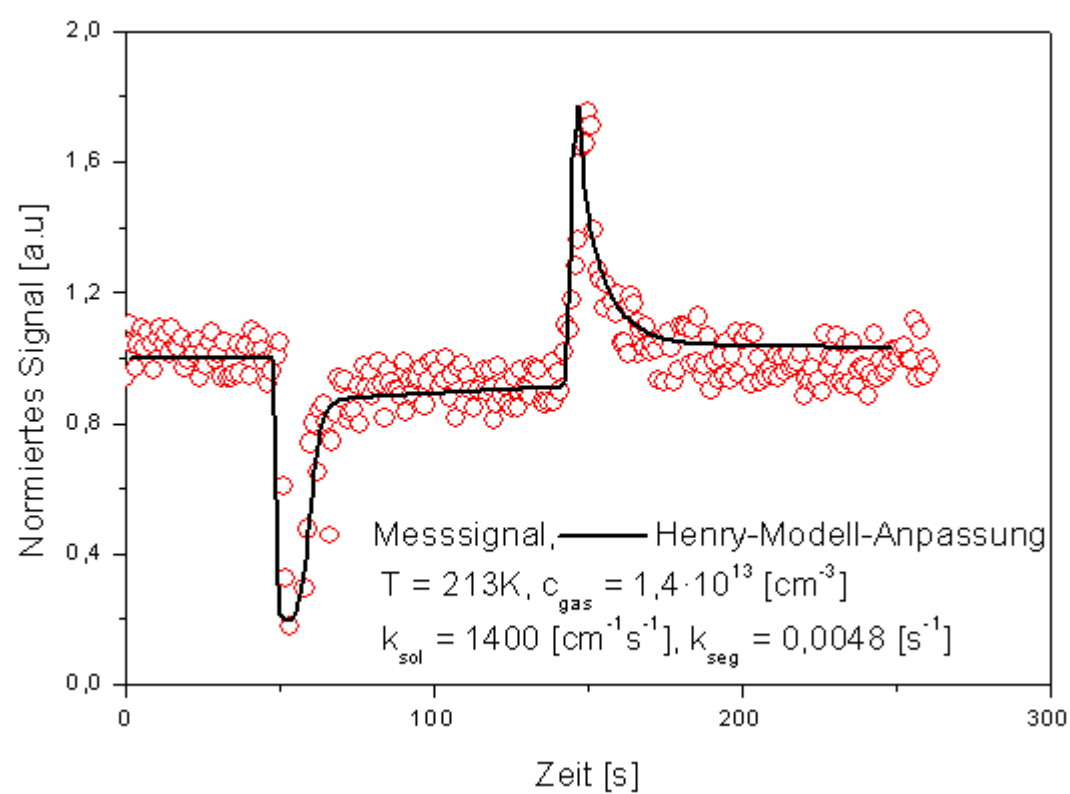
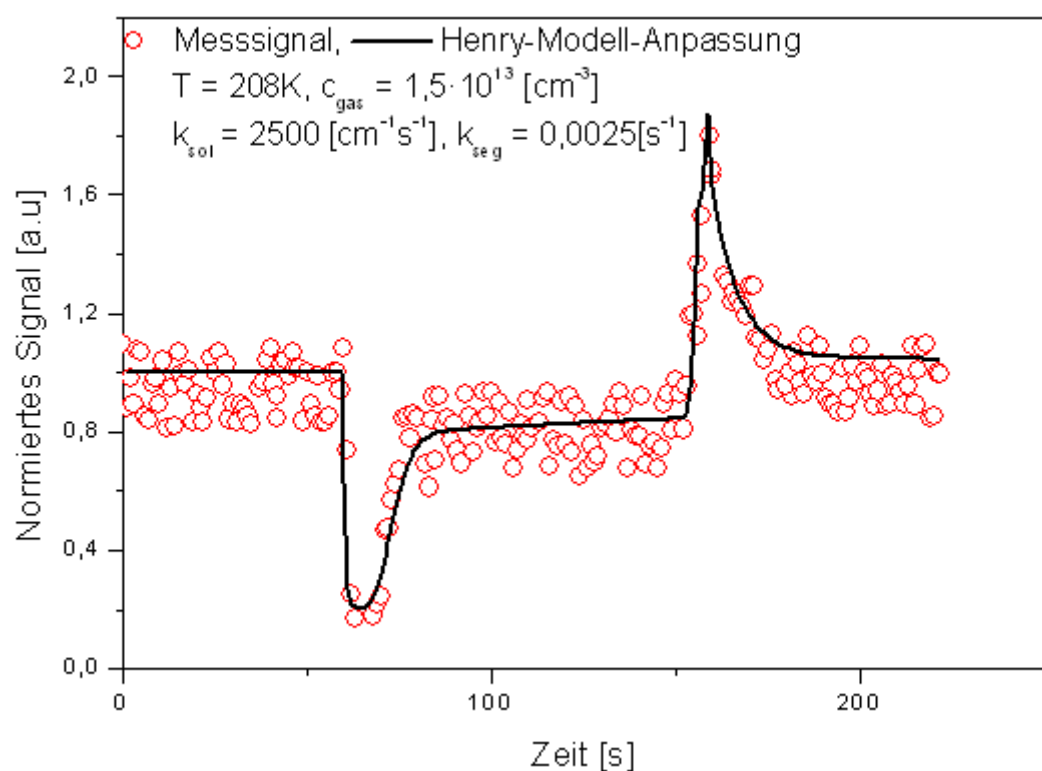


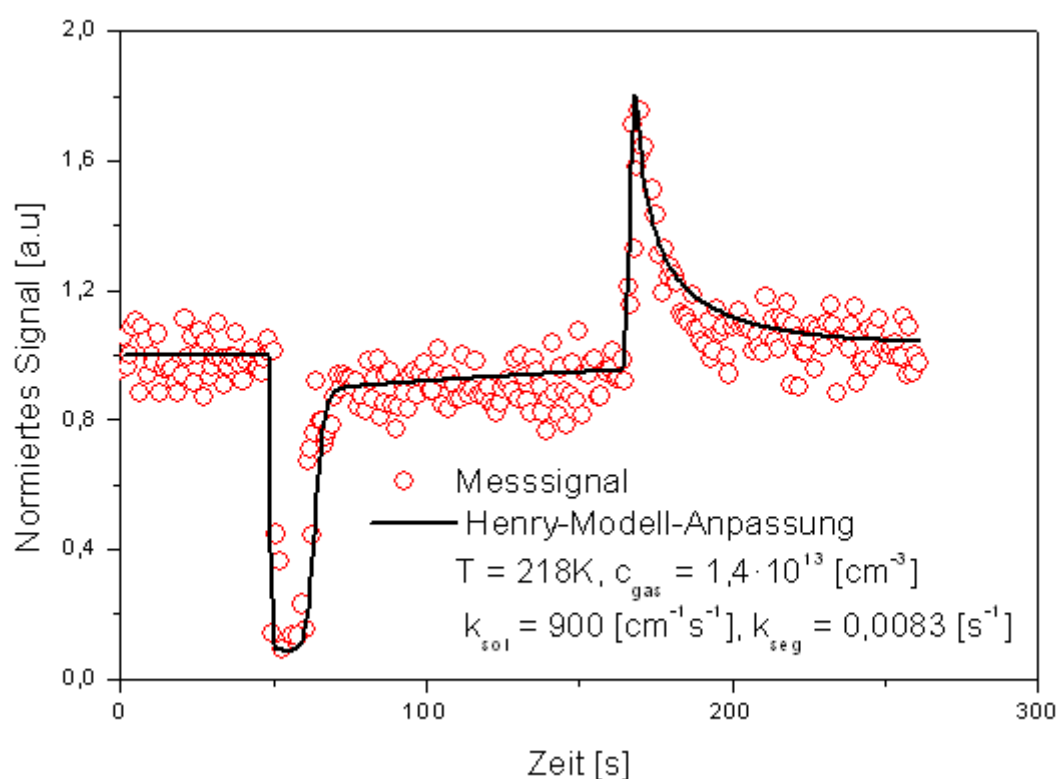
9.11 Zu 5.2.5.2: Tabelle von $\ln(k_{\text{des}})$ gegen $1/T$ für Ameisensäure

$10^3/T \text{ [K}^{-1}\text{]}$	$k_{\text{des}} \text{ [s}^{-1}\text{]}$	$\ln(k_{\text{des}})$
5,32	0,04	-3,2
5,18	0,055	-2,90
5,05	0,076	-2,58
4,93	0,095	-2,25
4,81	0,13	-2,04
4,69	0,27	-1,31
4,59	0,51	-0,67
4,48	0,9	-0,1

9.12 Zu 5.2.6.1: Henry-Anpassungen für Essigsäure







9.13 Zu 5.2.6.4: Henry-Anpassungen für Ameisensäure

